

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
_____ Борисов О.В.
(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 2018 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(код і назва)

на тему: «Втрати в композитних матеріалах»

Виконав: студент 6-го курсу, групи ДП-71мп
(шифр групи)

Путяк Дмитро Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н. Волхова Т.Л.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Консультант з наукових питань доц., доц., к.т.н. Татарчук Д.Д.

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

РЕФЕРАТ

Актуальність теми

Техніка пред'являє свої вимоги до композитних матеріалів. Синтез та дослідження матеріалів виготовлених із певними властивостями та їх практичне використання є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота пов'язана з науковими програмами, планами та темами що розроблюються на кафедрі.

Мета і задачі дослідження.

Метою даної роботи є дослідження втрат метало-діелектричних композитів. Для досягнення мети, необхідно виконати наступні задачі:

1. Моделювання діелектричних властивостей метало-діелектричних композитних матеріалів.
2. Експериментальна перевірка отриманої моделі.
3. Запропонувати варіанти практичного застосування композитних матеріалів метал-діелектрик.

Об'єктом дослідження є метало-діелектричні композити.

Предметом дослідження є діелектричні втрати в композитних матеріалах.

Методика наукового дослідження включає: обчислювання методом енергетичних коефіцієнтів.

Практичне значення одержаних результатів.

Метало-діелектричні композитні матеріали з низькими діелектричними втратами.

Особистий внесок здобувача:

- Дослідження діелектричних властивостей метало-діелектричних композиційних матеріалів у НВЧ діапазоні частот для різних зразків матеріалів.
- Виготовлення моделі поглинального покриття.

Структура і об'єм роботи.

Робота складається зі вступу, шістьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 93 сторінки. Робота включає 19 рисунка, 28 таблиць, список використаних джерел з 60 найменувань.

Апробація результатів дисертації проводилась у онлайн-конференції та публікації наукової статті. Перелік представлено нижче.

Коломієць В.О., Поглинальні покриття НВЧ діапазона на основі композитних матеріалів / Коломієць В.О., Путяк Д.О., Черченко М.О. // Міжнародна наукова інтернет-конференція «Інформаційне суспільство: технологічні, економічні та технічні аспекти становлення» (випуск 32), Тернопіль, ст. 130-136

Ключові слова: композитний матеріал, тангенс кута діелектричних втрат

ABSTRACT

Actuality of theme

The technique imposes its requirements on composite materials. Synthesis and research of materials made with certain properties and their practical use is an urgent task.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes.

The work is connected with the scientific programs, plans and themes that are being developed at the department.

The purpose and tasks of the study.

The purpose of this work is to study the losses of metal-dielectric composites. To achieve the goal, you need to accomplish the following tasks:

1. Modeling dielectric properties of metal-dielectric composite materials.
2. Experimental verification of the obtained model.
3. To offer variants of practical application of metal-dielectric composite materials.

The object of research is metal-dielectric composites.

The subject of the study is dielectric loss in composite materials.

The methodology of scientific research includes: calculation of the energy coefficient method.

The practical value of the results.

Metal dielectric composite materials with low dielectric losses.

The applicant's personal contribution:

- Investigation of dielectric properties of metal-dielectric composite materials in the microwave frequency range for various material samples.
- Manufacturing of the model of absorption coating.

Structure and volume of work.

The work consists of an introduction, six sections, conclusions and a list of sources used. The total volume of the dissertation is 93 pages. The work includes 19 drawings, 28 tables, list of used sources of 60 titles.

Approbation of the results of the dissertation was carried out in an online conference and publication of a scientific article. The list is shown below.

Kolomiets VO, Absorption coatings of microwave bands based on composite materials / Kolomiets VO, Putiak D.O., Cherchenko M.O. // International Scientific Internet Conference "Information Society: Technological, Economic and Technical Aspects of Formation" (issue 32), Ternopil, Art. 130-136

Key words: composite material, tangent of the angle of dielectric losses

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1: КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ	10
1.1 Композитні матеріали з неметалевою матрицею	10
1.2 Роль поверхні розділу в композитних матеріалах	13
Висновки до розділу	16
РОЗДІЛ 2: КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	17
2.1 Волокнисті композитні матеріали	17
2.2 Дисперсно-зміцнені композитні матеріали	20
2.3 Скловолокніти	21
2.4 Карбоволокніти	23
2.5 Карбоволокніти з вуглецевою матрицею	24
2.6 Бороволокніти.....	27
2.7 Органоволокніти	28
Висновки до розділу	28
РОЗДІЛ 3: МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТІВ	29
3.1 Методи одержання дисперсних систем	31
Висновки до розділу	39
РОЗДІЛ 4: ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	40
4.1 Діелектрична проникність метал-діелектричних композитів	40
4.2 Вплив температури на діелектричні властивості композитних матеріалів метал-полімер у НВЧ-діапазоні	42
4.3 Методи розрахунку ефективної діелектричної проникності композиційних матеріалів	45
Висновки до розділу	55
РОЗДІЛ 5: ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	56
Висновки до розділу	71
РОЗДІЛ 6: РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ	72
6.1. Опис ідеї проекту	72
6.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	74

6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	74
6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	81
6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	83
Висновки до розділу	86
ВИСНОВКИ	87
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	88

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ – композитний матеріал

ЕС – епоксидні смоли

ПТФЕ – політетрафторетилен

САП - спечений алюмінієвий порошок

ПАР – поверхнево активні речовини

ВСТУП

Композитний матеріал (КМ), - штучно створений неоднорідний суцільний матеріал, що складається з двох або більше компонентів з чіткою межею поділу між ними і зі збереженням індивідуальності кожного окремого компонента. У більшості композитів компоненти можна розділити на матрицю та наповнювач. Матричними матеріалами можуть бути метали і їх сплави, органічні та неорганічні полімери, кераміка та інші речовини. Наповнювачами найчастіше виступають тонкодисперсні порошкоподібні частинки або волокнисті матеріали різної природи.

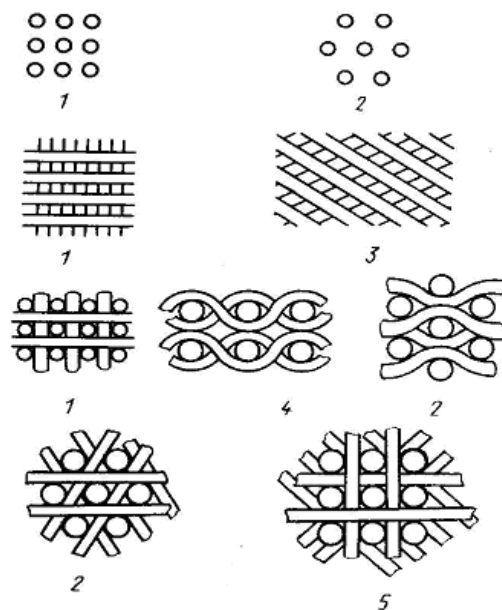
Метою створення композитного матеріалу є об'єднання компонентів для отримання нового матеріалу з певними заданими властивостями та характеристиками, котрі розрізняються з властивостями вихідних матеріалів. З появу такого типу матеріалів з'явилася можливість вибору характеристик композиту, необхідних для різноманітних потреб. Композитні матеріали економічні та зручні в проектуванні, тому вони досить поширені у використанні.

РОЗДІЛ 1: КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

1.1 Композитні матеріали з неметалевою матрицею

Композитні матеріали з неметалевою матриці знайшли широке застосування в промисловості. Полімерні, керамічні, вуглецеві матеріали поширені у створенні неметалічних матриць. Епоксидна та поліамідна матриці найбільш популярні на сьогоднішній день. За рахунок піддавання синтетичних полімерів піролізу отримують вугільні коксовані матриці. Форма усієї композиції досягається за рахунок матриці. Скло, вуглецеві, органічні, борні, та інші волокна використовуються в якості матеріалів, котрі зміцнюють матрицю. Допустиме використання металевих волокон, вони досить міцні та жорсткі, за своїми властивостями. Важливу роль грає склад композиції, поєднання композиції, співвідношення та міцність зв'язку. В орієнтованих матеріалах відсоток матеріалів, котрі зміцнюють матрицю складає приблизно 70%. В неорієнтованих ця величина приблизно 25%. Жорсткість та міцність композитного матеріалу прямо пропорційна значенню модуля пружності волокна. Властивості матриці впливають на міцність композиції при зсуві і стисненні та опір втомного руйнування. Карбоволоконні з вуглецевими волокнами, оргаволоконні, скловолоконні, бороволоконні – на такі типи характеризують матрицю за видом матеріалів. Укладання волокон, ниток та стічок паралельно один одному характерно для шаруватих матеріалів. Пластини складаються з площинних шарів, характеризуються анізотропними властивостями. Необхідність враховувати напрям діючих навантажень важлива для правильної роботи матеріалу у приладі. Існує можливість створювати матеріал, котрий володіє як анізотропними так і ізотропними властивостями. Існує можливість укладання волокон під різними кутами. Порядок укладання шарів впливає на жорсткість матеріалу. Застосовується укладання матеріалів, котрі зміцнюють матрицю з трьох, чотирьох і

більше ниток (рис.1.1). Найбільше застосування має структура з трьох взаємно перпендикулярних ниток. Осьовий, окружний та радіальний напрямки характерні для матеріалів, котрі зміцнюють матрицю. Форма блока та циліндра використовується для тривимірних матеріалів. Збільшення міцності на відрив та опору зрушенню досягається за рахунок об'ємних тканин. За допомогою розташування матеріалу, котрий зміцнює матрицю по діагоналям куба утворюють системи з чотирьох ниток. Цю структуру характеризують такі властивості: рівноважність, підвищенна жорсткість. Проектування чотирьох спрямованих матеріалів складніше, ніж трьох.



Малюнок 1.1. Схема армування композитних матеріалів: 1-прямокутна, 2- гексагональна, 3-косокута, 4- викривлені волокна, 5- п-ниткова система[1]

Найбільш ефективними з точки зору використання в самих жорстких умовах сухого тертя є антифрикційні матеріали на основі політетрафторетилену (ПТФЕ). ПТФЕ характеризується досить високим статичним коефіцієнтом тертя, однак у процесі тертя ковзання на поверхні ПТФЕ утворюється дуже тонкий шар

високо-орієнтованого полімеру, що сприяє вирівнюванню статичного і динамічного коефіцієнтів тертя і плавного руху при ковзанні. При зміні напрямку ковзання наявність орієнтованої поверхневої плівки викликає тимчасове збільшення коефіцієнта тертя, значення якого знову зменшується в міру переорієнтації поверхневого шару. Така поведінка ПТФЕ при терті зумовило його широке застосування в промисловості, де головним чином використовують не наповнений ПТФЕ для виробництва підшипників. В багатьох випадках не змащувані підшипники повинні працювати при більш високих швидкостях тертя. При цьому для не наповненого ПТФЕ характерні високі значення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. Як матеріали для не змащуваних підшипників, що працюють в таких умовах, широке застосування знайшли композиційні матеріали на основі ПТФЕ. Найпростішим шляхом зменшення швидкості зносу ПТФЕ при сухому терті є введення порошкоподібних наповнювачів. При цьому підвищується опір повзучості при стисненні та спостерігаються значні збільшення зносостійкості при сухому терті. Введення оптимальної кількості наповнювача дозволяє підвищити опір зносу до 104 разів. Полімери та композитні матеріали на їх основі володіють унікальним комплексом фізико-механічних властивостей, завдяки яким вони успішно конкурують з сталями і сплавами, а в ряді випадків без застосування полімерних матеріалів неможливо забезпечити необхідні функціональні характеристики. Висока технологічність і мала енергоємність технологій переробки пластмас у вироби в поєднанні з вищеназваними перевагами ПКМ робить їх перспективними матеріалами для деталей машин різного застосування.

1.2. Роль поверхні розділу в композитних матеріалах

Розвитом композитів з металевою матрицею досягнутий за рахунок заінтересованості поверхнями розділу. Визначення принципів, котрі впливають на характеристики експлуатації було основною метою ранніх робіт з композитних матеріалів. В цих роботах використовували прості модельні системи. Сумісність матеріалу, котрий зміцнює матрицю та матрицею є ключовим питанням при виборі моделі. Модельні системи склалися з матриці (наприклад, срібла або міді), хімічно мало активних по відношенню до матеріалів, котрі зміцнюють матрицю. Отримання типу поверхні, котрий забезпечує передачу навантаження досягається за рахунок модельних систем. Нікель, титан, залізо, алюміній використовують у якості матриць при проектуванні систем, котрі мають велике практичне використання. Міцність та реакційна здатність таких систем значно вища ніж у модельних систем. Підвищення реакційна здатність ускладнює управління станом поверхні розділу (під поверхнею розділу розуміються зона взаємодії матеріала, котрий зміцнює матрицю та матрицею), а для передачі великих навантажень потрібна вища міцність цієї поверхні. По мірі того, як інтерес науковців змінювався від модельних систем до систем практичного значення збільшувалось значення стана поверхні розділу.

Частина проблема, котрі виникають через стан поверхні розділу властива не тільки композитам, оснований на металевих матрицях. Апреткування використовують для покращення стану поверхні розділу скляних волокон у склопластиках. Захист ниток від механічних пошкоджень, хорошим зв'язком скла з полімером, збереженню зв'язку з цим в умовах експлуатації, котрі є нелегким компромісом між апретуванням. Необхідність оптимізації стану поверхні розділу вимагає від дослідників компромісних рішень. Металеві композитні матеріали характеризуються жорсткими вимогами до поверхні розділу. Важлива вимога - стабільність поверхні розділу. Крім того, металеві композитні матеріали повинні

працювати в різноманітніших умовах навантаження аніж неметалеві, оскільки в металі можливі різні випадки внеосного навантаження, переданого матрицею.

Використання тих принципів, котрі характерні для модельних систем було основним напрямком при виборі матриці та волокна. Система мідь-вольфрам використовувалась для щоб показати, що правило суміші для безперервних та коротких волокон справдливие. Такі матеріали, як мідь та вольфрам володіють такими властивостями: вони нерозчинні, хімічно не взаємодіють, не утворюють сполук. Ефект зміцнення ниткоподібними кристалами був показаний на прикладі системи срібло-сапфір. Ступінь взаємодії цієї сполуки значно нище, ніж у сполуки мідь-вольфрам, через те, що сапфір не змочується розплавленим сріблом. Для того, щоб покращити зв'язок використовують нікель, котрий розпилюють на поверхні сапфіру. Твердий розчин не утворюється на поверхні розділу сапфіру та нікелю, через те, що зв'язок між ними механічний. Взаємна розчинна здатність матриці та волокна має бути низькою, або зовсім відсутньою для того, щоб вони взаємно змочувались. Тільки в орієнтованих євтектиках ця умова може бути реалізована. У багатьох євретиках межа розчинності змінюється з температурою, що, є причиною нестабільності. Найчастіше за все в важливах випадках ця умова не працює. Успіхи в управлінні станом поверхні розділу між матеріалами, котрий зміцнює матрицю були досягнуті після конференції “Американського товариства металів”, котра відбулася в 1964р. Срібло та мідь не входять до складу перспективних матеріалів в галузі конструювання.

Перше систематичне дослідження типів поверхонь розділу було проведено Петрашенком і Вітоном. Вони досліджували ряд систем мідний сплав – вольфрам. Вони виділили три типи поверхонь розділу між легованою матрицею і матеріалом, котрий зміцнює матрицю. Вони відповідають таким умовам: а) на периферії дроту спостерігається рекристалізація; б) нова фаза утворена на поверхні розділу; в) дріт та матриця є взаємнорозчинними.

Відсутність хімічної взаємодії використовувалась при складанні перших моделей поверхні розділу. Дослідники припускали такі твердження: властивості поверхні розділу не пов'язані з поверхнею та поверхня розділу нескінченно тонка.

Системи Ni-C і Ti-B характеризуються тим, що на кордоні між волокном та матрицею з'явилася зона кінцевої товщини. Властивості цієї зони відмінні від властивостей матриці та волокна. Система Ni-C проаналізована Ебертом та ін. Вплив дифузії на механічні властивості був розглянутий ними за рахунок диференціальних методів. Вони були першими, хто проаналізував емодельні системи. Наявність такого продукту реакції ускладнює завдання в стстемах Ti-B.

Берт та Лінч сказали що основною проблемою, котра визначає розвиток композитних матеріалів є сумісність волокна та матриці. Ця проблема названа на конференції "Американського інституту гірських і металургійних інженерів". На конференції було зазначено що основна проблема полягає в зміні міцності в ході. В якості можливих шляхів вирішення проблеми були запропоновані наступні три напрямки робіт:

1. Розробка нових матеріалів, котрі зміцнюють матрицю більш термодинамічно стабільними у порівнянні з матрицею.
2. Зменшення взаємодії матриці та волокна за рахунок використання захисного покриття
3. Зменшення активності дифундуючих компонентів за рахунок використання легування.

Сумісність системи диброду титану з титаном значно вище, ніж в системі Ti-B, проте в подальшому цей напрям не розвивався під впливом декількох факторів. Низька міцність та висока щільність – головні фактори. Тому, науковці зосередили свою увагу на другому і третьому з перерахованих вище напрямків [2].

Висновки до розділу

Висока увага приділена композитним матеріалам, що володіють різними властивостями, подбавляючи котрі можна отримати необхідні прилади. Композитні матеріали знайшли широке використання в промисловості, а також в медицині, електроніці.

РОЗДІЛ 2: КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Волокнисті композитні матеріали

Композитні матеріали з волокнистим наповнювачем (матеріалом, який зміцнює матрицю) поділяють на дискретні та з безперервним волокном. У безперервних відношення довжини волокна до його діаметру є від 10 до 1000. У матеріалів з безперервним волокном це значення прямує до нескінченності. Дискретні волокна характеризуються хаотичним знаходженням у матриці. Ступінь зміцнення прямо пропорційна відношенню довжини до діаметра волокна.

Найчастіше за все комозитний матеріал представлений шаруватою структурою, кожен шар якої армований великою кількістю паралельних волокон. Кожен шар такого матеріалу армують безперервними волокнами. Нерідко волокна сплітають в тривимірні структури.

Композитні матеріали характеризують більш високими значеннями тимчасового опору та межою витривалості (на 50-10%), модулем пружності, коефіцієнтом жорсткості (E / γ) і зниженою схильністю до утворення тріщин. Застосування композитних матеріалів підвищує жорсткість конструкції при одночасному зниженні її металоємності.

Властивості волокна впливають на міцність композитних матеріалів. Матриця виконую роль перерозподілення напруги між компонентами. Міцність та жорсткість волокна більші за аналогічні параметри матриці. Армуючі волокна надають міцність та жорсткість волокнам, через сприймання ними напруженостей. Вибірні ($\sigma_B = 2500 \div 3500$ МПа, $E = 38 \div 420$ ГПа), вуглецеві ($\sigma_B = 1400 \div 3500$ МПа, $E = 160 \div 450$ ГПа) волокна використовують для зміцнення магнію, алюмінію, та їх сплавів. Для цієї цілі також використовують волокна виготовлені з тугосплавних сполук. Ці волокна характеризують високою міцністю та високим модулем

пружності. $\sigma_B = 2500 \div 3500$ МПа, $E = 450$ ГПа характерні для волокон карбіду кремнію. Часто в якості волокна використовують дріт, виготовлений з високоміцної сталі.

Волокна сапфіру, бориду титану та карбіду кремнію використовують для армування титану, та його сплавів.

За рахунок армування вольфрамом або молібденовим дротом збільшується жаростійкість нікелевих сплавів. Необхідність у високій теплопровідності та електропровідності є ключовим фактором при використанні металевих волокон. $\sigma_B = 15000 \div 28000$ МПа і $E = 400 \div 600$ ГПа характерні для ниткоподібних кристалів виконаних на основі карбіду та нітриду кремнію, карбіду бору, оксиду та нітриду алюмінію. Ці матеріали є перспективними та використовуються для зміцнення матриці.

В наступній таблиці наведено приклади деяких волокнистих композитних матеріалів.

Таблиця 2.1. - Механічні властивості композиційних матеріалів на металічній основі [3]

Матеріал	σ_B	σ_{-1}	E , ГПа	σ_B/γ	E/γ
	МПа				
Алюміній - Бор	1300	600	220	500	84,6
Магній - Бор	1300	500	220	590	100
Вуглець - Алюміній	900	300	220	450	100
Сталь - Алюміній	1700	350	110	370	24,40
Фольфрам - Нікель	700	150	-	-	-

Композитні матеріали на металевій основі мають високу міцність (σ_B , σ_{-1}) і жароміцність, також вони малопластичні. Волокна в композитних матеріалах зменшують швидкість поширення тріщин, і практично повністю зменшують раптове крихке руйнування. Волокнисті одноосьві композитні матеріали характеризують малою чутливістю до концентрованих напружень та анізотропією механічних властивостей поперек та вздовж волокна.

Розглянемо залежність напруженості та провідності композиту бор – алюміній в залежності від кількості борного волокна поперек та вздовж осі армування. Збільшення змісту волокна сприяє збільшенню σ_B , σ_{-1} та E уздовж осі армування. Наявність міцного зв'язку на поверхні розділу матриця – армуєче волокно сприяє тому, що матриця може передавати напруженості волокнам. Запобігання контакту між волокнами матриці досягається шляхом того, що матриця оточує всі волокна.

Необхідною умовою є відсутність взаємодії між матрицею на волоконі при виготовленні та експлуатації, так як при наявності взаємодії знижується міцність композита.

Врахування анізотропії властивостей волокнистих композитних матеріалів використовується при виготовленні деталей для налагодження властивостей за рахунок узгодження поля напруги з полем опору.

Підвищення жароміцності досягається шляхом використання армування магнієвих, титанових та алюмінієвих сплавів, волокнами карбіду кремнію, доборіду титану, оксиду алюмінію та бору. Низька швидкість зменшення міцності у часі зі збільшенням температури є особливою властивістю композитних матеріалів.

Низький опір міжшарового зрушення є головним недоліком композитних матеріалів з одновимірним або двовимірним армуванням. Ці недоліки відсутні в матеріалах з об'ємним армуванням.

2.2 Дисперсно-зміцнені композитні матеріали

Дисперсно-зміцнені композитні матеріали характеризуються тим, що в них матриця є основним елементом, вона несе навантаження та гальмування руху в ній виконується за рахунок дисперсних частинок. Розподіл частинок в матриці, при якому середня відстань між частинками складає 100-500 нм, при розмірі частинок від 10 до 100 нм сприяє високій міцності композиту. Також не підкорюються закону адитивності міцність та жароміцність матеріалу в залежності від об'ємного вмісту фаз. Вміст другої фази складає від 5 до 10% в залежності від металу.

Збереження високої міцності матеріалу ($0,9-0,95 T_{пл}$) досягається шляхом використання таких тугоплавких сполук: оксиди ітрію, гафнію, торію, сполуки рідкоземельних металів та складні сполуки оксидів. Виходячи з цього ці матеріали використовують в якості жароміцних. Дисперсно-зміцнені композитні матеріали досить прості в виготовленні. Основна частина металів, необхідних для їх виготовлення широко використовується в техніці.

Часто використовують САП сплави. Диспесні лусочки Al_2O_3 та алюміній є складовими САП. Міцність сплаву збільшується за рахунок ефективного гальмування руху дислокації частинками Al_2O_3 . Відсоток Al_2O_3 в САП складає від 6 до 18%. Збільшення вмісту Al_2O_3 призводить до збільшення від 300 до 400 МПа. САП може замінювати титан та корозійно стійку сталь при роботі в інтервалах температур від 250 до 500 градусів Цельсія. Щільність та корозійна стійкість САП однакова щільності та корозійній стійкості алюмінію. САП сплави є більш міцними у часі в порівнянні з алюмінієвими сплавами. Приблизне значення тривалої міцності σ_{100} при 500 °C становить 45-55 МПа.

Досить перспективними є нікелеві дисперсно-зміцнені матеріали. Сплави на основі нікелю з двооксидом тору або з двооксидом гафнію характеризуються високою жароміцністю. Широкого застосування набули такі сплави: ВДУ-1 ВДУ-2 і ВДУ-3. Жароміцність є основною властивістю при характеризуванні даних сплавів. Дисперсно-зміцнені композитні матеріали, так само як волокнисті, стійкі до розміцнення з підвищенням температури і тривалості витримки при даній температурі.

2.3 Скловолокніти

Скловолокніти складаються з скловолокнистого наповнювача та синтетичної смоли. Безперервне або коротке скловолокно використовується в ролі наповнювача. Зменшення діаметру скловолокна прямо пропорційне його міцності. Волокна діаметром 5-20 мкм з $\sigma_p = 600 \div 3800$ МПа та $\epsilon = 2 \div 3,5\%$ використовують у виробничих цілях.

Найкращі властивості спостерігаються у безлужного скла алюмінійборсилікатного складу.

Коротке волокно використовується у неорієнтованих скловолокнітах. За допомогою цього пресують складні деталі з використанням металевої арматури. Преставниками такого типу є АГ-4В, та дозуючі скловолокніти. Вони застосовуються за виготовлення деталей електротехніки, вони знайшли призначення у машинобудуванні. Препреги АП та ППМ, премікси ПСК отримуються при використанні ненасичених полієфірів у ролі сполучного елемента. Препреги можна застосовувати для великогабаритних виробів простих форм (кузови автомашин, човни, корпуси приладів і т. д.).

Орієнтовані скловолокніти мають наповнювач у вигляді довгих волокон, розташованих орієнтовано окремими пасмами. Це забезпечує більш високу міцність склопластику.

Робочий діапазон скловолокнітів: 60-200 градусів Цельсія. Скловолокніти можна використовувати в тропічних умовах. Коефіцієнт старіння скловолокнітів близько 0,5-0,7. Іонізуюче випромінювання мало впливає на механічні та електричні властивості скловолокнітів. З них виготовляють деталі високої міцності, з арматурою та різьбою.

2.4 Карбоволокніти

В склад карбоволокнітів входять матриця та вуглецеві волокна, котрі зміцнюють матрицю

Збереження високої міцності при великих температурах досягається за рахунок високої енергії зв'язку С-С волокон вуглеця. Захисне покриття застосовують для захисту поверхні волокон від окислення. На відміну від скляних волокон карбоволокна погано змочуються сполучним матеріалом, через це їх травлять. За рахунок травлення ступінь активування волокон вуглеця. За рахунок зсуву вуглепастиків збільшується їх міцність у 2,5 рази.

Піролітичний вуглець, синтетичні полімери та полімери, котрі піддані піролізу використовують в якості сполучного матеріалу.

Епоксіфенольні карбоволокніти КМУ-1л можуть тривалий час працювати при температурах до 200 ° С.

Карбоволокніти КМУ-2л та КМУ-3 можна експлуатувати при температурах до 100 ° С. Карбоволокніти КМУ-2 і КМУ-2л на основі полімідного сполучного можна застосовувати при температурах до 300 ° С.

Карбоволокніти характеризують високими статичними та динамічними опорами втоми. Ця властивість зберігається і при дуже низькій температурі. Карбоволокніти характеризуються водо- та хімічною стійкістю. Напруженість не змінюється за рахунок рентгенівського випромінювання.

Теплопровідність склопластиків в 2 рази менша за теплопровідність вуглепластиків. Вуглепластики характеризуються такими властивостями: $\rho_v = 0,0024 \div 0,0034$ (вздовж волокна); $\varepsilon = 10$ і $\operatorname{tg} \delta = 0,001$ (при частоті струму 10 Гц).

2.5 Карбоволокніти з вуглецевою матрицею

Коксовані матеріали отримують з звичайних полімерних карбоволокнітів, підданих піролізу в інертній або відновлювальній атмосфері. Карбонизовані карбоволокніти утворюються за температур близько 800-1500 ° С графітові карбоволокніти утворюються при 2500-3000 ° С. Для отримання піровуглецевих матеріалів матеріал, котрий зміцнює матрицю викладають за формою виробу і кладуть в піч, в яку пропускають газоподібний вуглеводень (метан). При певному режимі (температура = 1100 ° С і залишковий тиск = 2660 Па) метан розкладається і утворюється піролітичний вуглець, котрий осідає на волокнах матеріала, котрий зміцнює матрицю, зміцнюючи його.

Кокс характеризують високою міцністю зчеплення з вуглецевим волокном. Виходячи з цього композитний матеріал має високі механічні і абляційні властивості. Графіт в 5-10 разів слабший за карбоволокно з вуглецевої матриці по значенню міцності та ударної в'язкості.

Фізико-механічні властивості карбоволокнітів наведені в наступних таблицях.

Таблиця 2.2. - Фізико-механічні властивості композитних матеріалів[4]

Матеріал	Межа міцності, МПа				Модуль пружності, ГПа		
	При розтягуванні	При стисненні	При вини́г і	При зсуві	При розтягуванні	При вини́г і	При зсуві
Карбоволокніти:							
КМУ-1л	650	350	800	25	120	100	2,8
КМУ-1у	1020	400	1100	30	180	145	3,50
КМУ-1в	1000	540	1200	45	180	160	5,35
КМУ-2в	380	-	-	-	81	-	-
Бороволокніти:							
КМВ-1м	1300	1160	1750	60	270	250	9,8
КМВ-1к	900	920	1250	48	214	223	7,0
КМВ-2к	1250	1250	1550	60	260	215	6,8
КМВ-3к	1300	1500	1450	75	260	238	7,2
Карбоволокніт с вуглецевою матрицею КУП-ВМ	200	260	640	42	160	165	-
Органоволокніти:							
З еластичним волокном	100-190	75	100-180	-	2,5-8,0	-	-
З жостким волокном	650-700	180-200	400-450	-	35	-	-

Таблиця 2.3. - Фізико-механічні властивості композитних матеріалів[5]

Матеріал	Питома жорсткість E/ρ , 10^3 км	Відносне подовження при розриві, %	Питома міцність σ/ρ , км	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Опір втоми на базі 10^7 циклів, МПа	Тривала міцність при вигиніза 1000 г, МПа	Щільність, т/м ³
Карбоволокніи:							
КМУ-1л	8,6	0,5	46	50	300	480	1,4
КМУ-1у	12,2	0,6	70	44	500	880	1,47
КМУ-1в	11,5	0,6	65	84	350	900	1,55
КМУ-2в	6,2	0,4	30	-	-	-	1,3
Бороволокніти:							
КМВ-1м	-	0,3-0,5	-	90	400	1370	2,1
КМВ-1к	10,7	0,3-0,4	43	78	350	1220	2,0
КМВ-2к	13,0	0,3-0,4	50	110	400	1200	2,0
КМВ-3к	12,5	0,3-0,4	65	110	420	1300	2,0
Карбоволокніт с вуглецевою матрицею КУП- ВМ	-	-	-	12	240	-	1.35
Органоволокніт и:							
З еластичним волоконном	0,22- 0,6	10-20	8-15	500- 600	-	-	1,15- 1,3
З жорстким волоконном	2,7	2-5	50	-	-	-	1.2- 1,4

2.6 Бороволокніти

Бороволокніти представляють собою композицію з полімерного сполучника та матеріала, котрий зміцнює матрицю – борного волокна.

Бороволокніти характеризують високою міцністю при стисненні, зсуві і зрізі, низькою повзучестю, високою твердістю, високим модулем пружності, теплопровідністю і електропровідністю. Висока міцність на кордоні розділу з матрицею досягається за рахунок мікроструктури борних волокон.

Застосовують комплексні боросклоніти, в яких кілька паралельних борних волокон обплітають скловолокном. Полегшення процесу виготовлення матеріалу досягається шляхом використання ниток з бороскла. Епоксидні та полімідні сполучення використовують у ролі матриць для отримання бороволокнітів.

Бороволокніти характеризують такими властивостями: високим опором втоми, стійкістю до радіації, води, паливно-мастильних матеріалів.

Бороволокніти характеризуються підвищеною теплопровідністю та електропровідністю $\lambda = 45 \text{ кДж/(м}\cdot\text{К)}$; $\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (вздовж волокна); $\rho_v = 1,94 \cdot 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\varepsilon = 12,6 \div 20,5$ (при частоті струму 10^7 Гц); $\text{tg } \delta = 0,02 \div 0,051$ (при частоті струму 10^7 Гц). Бороволокніти характеризують високим значенням міцності при стисненні.

2.7 Органоволокніти

Органоволокніти представляють собою композитні матеріали, що складаються з полімерного сполучника та матеріалу, котрий зміцнює матрицю у вигляді синтетичних волокон. В таких матеріалах досить мала маса, порівняно високими питомою міцністю і жорсткістю, вони стабільні при дії знакозмінних

навантажень та під час різкої зміни температури. Синтетичні волокна характеризують низькими втратами міцності при стисненні та низькою чутливістю до пошкоджень.

В органоволоктітах значення модуля пружності і температурних коефіцієнтів лінійного розширення матеріала, котрий зміцнює матрицю і сполучника близькі. Відбувається дифузія компонентів сполучника в волокно і проходить хімічна взаємодія між ними. В матеріалі відсутні дефекти. Пористість оргаволокнітів складає 1-3%. Це впливає на стабільність механічних властивостей оргаволокнітів. Основним недоліком цього класу матеріалів є низька міцність при стисненні та висока повзучість.

Органоволокніти стійкі до агресивного середовища та вологого тропічного клімату. Теплопровідність оргаволокнітів низька, діелектричні властивості високі.

Висновки до розділу

Композитні матеріали поділяють на велику кількість різних груп. Найбільшу увагу заслуговують скловолокніти завдяки високому діапазону робочих температур, високою міцністю та малим розміром волокон. Слід зазначити, що іонізуюче випромінювання слабо впливає на механічні та електричні властивості скловолокнітів.

РОЗДІЛ 3: МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТІВ

Методика виготовлення композитів вельми різноманітна, особливості кожної технології визначаються типом композиту, який необхідно отримати. В цілому технологія виготовлення композитних матеріалів вирізняється гнучкістю, адже компоненти матеріалу комбінуються різними способами. У випадку полімерних композитів можуть використовуватись технології контактного формування і закритої прес-форми.

Технології контактного формування використовують для отримання виробів з поліестрових чи епоксидно-смолових композитів. До цієї технології належать такі методи: ручне нашарування, напилювання, намотування волокон, нашарування стрічки, термозатвердження в автоклаві.

Ручне нашарування – найпростіший і найстарший спосіб утворення композиту. Він полягає у почерговому накладанні на поверхню форми розділового розчину, поверхневого шару, шару наповнювача (вуглець, скловолокно, тощо) та шару полімеру у рідкій фазі. Недоліки методу очевидні: низька концентрація ущільнювача та погане ущільнення композиту.

Напилювання. Полімерна матриця та наповнювач напилюються на підкладку одночасно окремими пучками. Перевага методу в тому, що можна швидко створити однорідне композитне покриття, а недолік у неможливості застосування цього методу для створення композиту з наповнювачем у вигляді довгих волокон.

Намотування волокон. Наповнювач у вигляді довгих волокон пошарово намотується на основу. Можливі два варіанти намотування: сухе, якщо наповнювач вже вкритий полімером до намотування, і вологе, при якому наповнювач вкривається полімером безпосередньо при намотуванні.

Нашарування стрічки. Автомат пошарово накладає стрічки або листи наповнювача, вкритого полімером, на основу.

Термозатвердження в автоклаві. Структура, отримана одним з попередніх методів, твердне в автоклаві під дією вакууму, температури та тиску інертного газу. Спочатку структура піддається впливу вакууму для позбавлення від включень повітря, а потім нагрівається під тиском інертного газу. Цей метод дорогий, тому застосовується лише для отримання високоякісних виробів у аерокосмічній промисловості.

Технологія закритої прес-форми включає методи формування під тиском та інжекційного формування.

При застосуванні метода формування під тиском термозатверджуваний полімер, змішаний з наповнювачем, закладається у форму і стискається пресом.

Інжекційне формування передбачає подачу термопластичного полімеру і наповнювача у вигляді гранул крізь воронку у циліндричний нагрівач, у якому гвинтовий транспортер направляє отриману внаслідок плавлення і перемішування однорідну масу у форму і створює необхідний тиск в ній. Цей методі вирізняється високим рівнем контролю форми виробів та великою продуктивністю.

До методів отримання полімерних композитів відноситься також отримання одноосно орієнтованого волокнистого пластику, яке полягає у одночасному протягуванні волокон наповнювача з багатьох котушок крізь ванночку з полімером та наступному формуванні і обрізанні отриманого матеріалу (наприклад, плівки) за бажаною формою.

Композитні матеріали з металевою матрицею отримуються рідкофазним або твердофазним методом.

Рідкофазний метод інфільтрації рідкою штамповкою полягає у втисненні розплавленого металу матриці у заздалегідь підготовану преформу наповнювача.

Аналогічним чином виконується інфільтрація тиском газу, але в цьому методі розплавлений метал втискується у преформу за рахунок стисненого газу, а не твердого пресу.

При виготовленні шаруватих композитів з металевою матрицею застосовують метод дифузного спікання шарів металу і наповнювача під високим тиском. У інших випадках суміш порошків переміщується і композит формується методом термічного спікання.

Для виготовлення керамічних композитів з волокнистим наповнювачем використовують метод хімічної інфільтрації з парової фази. При цьому випари заповнюють простір між волокнами і, в результаті хімічної реакції, утворюється матриця. Іншим методом отримання керамічних композитів є метод прямого окислення, при якому розплавлений метал проникає у пористий наповнювач і окислюється при цьому. В результаті утворюється майже бездомішковий, не пористий керамічний композитний матеріал.

3.1 Методи одержання дисперсних систем

Відомі два способи одержання дисперсних систем. В одному з них тонко подрібнюють (диспергують) тверді і рідкі речовини у відповідному дисперсійному середовищі, в іншому відбувається утворення частинок дисперсійного фази з окремих молекул або іонів.

Метод одержання дисперсних систем подрібненням більш великих часток називають диспергаційними. Методи, що полягають в утворенні частинок в результаті кристалізації або конденсації, називають конденсаційними.

Диспергаційні методи. Ця група методів об'єднує перш за все механічні способи, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії в процесі диспергування відбувається за рахунок зовнішньої механічної роботи над системою. В результаті тверді тіла роздавлюються, стираються, дробляться або розщеплюються, причому характерно це не тільки для лабораторних або промислових умов, але і для процесів диспергування, що відбуваються в природі (результат дроблення і стирання твердих порід під дією сил прибою, приливно-відпливні явища, процеси вивітрювання і вилуговування і т.д.).

У лабораторних і промислових умовах диспергування проводять у дробарках, жорнах і млинах різної конструкції. Найбільш поширені кульові млини. Це порожні обертові циліндри, в які завантажують матеріалу для подрібнення і сталеві або керамічні кулі. При обертанні циліндра кулі перекочуються, стираючи завантажений матеріал. Подрібнення може відбуватися і в результаті ударів куль. У кульових млинах отримують системи, розміри часток яких знаходяться в досить широких межах: від 2 - 3 до 50 - 70 мкм. Циліндр з кулями іноді приводять в круговий коливальний рух, що сприяє інтенсивному дробленню завантаженого матеріалу під дією складного руху подрібнюючих тіл. Такий пристрій називається вібраційним млином.

Більш тонке диспергування отримують в колоїдних млинах різних конструкцій, принцип дії яких заснований на створенні розриваючих зусиль в суспензії або емульсії під дією відцентрової сили у вузькому зазорі між ротором і нерухомою частиною пристрою — статором. На зважені великі частки при цьому діють значні розривні зусилля, що сприяє їх активному диспергуванню. Тип колоїдного млина, що широко використовується в даний час, зображений на рис. 3. Даний млин складається з ротора, що представляє конічний диск 1, що прикріплений до валу 2, і статора 3. Ротор обертається за допомогою спеціального розташованого вертикально мотора, що обертається з частотою близько 9000 об / хв. Робочі поверхні ротора і статора 4 пришліфовані один до одного так, що товщина щілини між ними становить не більше 0,05 мм.

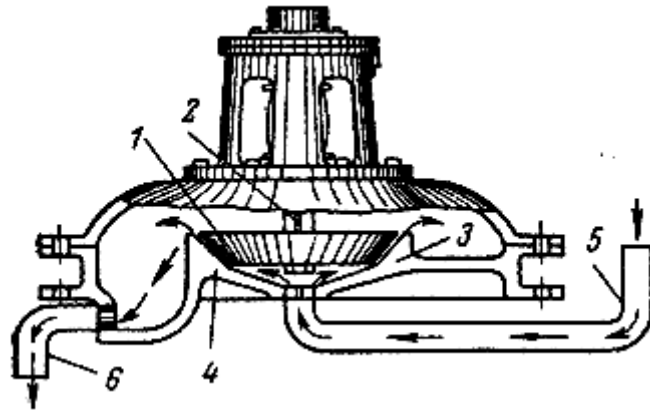


Рис. 3.1. Схема колоїдного млина: 1 — конічний диск ротора; 2 — вал ротора; 3 — статор; 4 — пришліфовані робочі поверхні [7]

Груба суспензія подається в млин по трубі 5 під обертовий диск відцентровою силою, що виникає в результаті обертань ротора, проштовхується через щілину і потім видаляється з млина через трубу 6. При проходженні рідини у вигляді тонкої плівки через щілину зважені в рідині частинки зазнають значних зсувних зусиль і подрібнюються. Ступінь дисперсності отриманої системи залежить від товщини щілини і швидкості обертання ротора: чим менше зазор і більше швидкість, тим більше зсувне зусилля і як результат, отримується вища дисперсність.

Високої дисперсності можна досягти ультразвуковим диспергуванням. Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з кавітацією — періодичним утворенням і зникненням порожнин в рідині. Зникнення порожнин супроводжується появою кавітаційних ударних хвиль, які руйнують матеріал. Експериментально встановлено, що дисперсність знаходиться в прямій залежності від частоти ультразвукових коливань. Особливо ефективно ультразвукове диспергування, якщо матеріал попередньо підданий тонкому подрібненню. Емульсії, отримані ультразвуковим методом, відрізняються однорідністю розмірів частинок дисперсної фази.

До диспергаційних методів отримання можна віднести метод Бредіга, який заснований на утворенні електричної дуги між електродами з металу, що диспергується, поміщеними в воду. Суть методу полягає в розпилюванні металу електрода в дузі, а також у конденсації парів металу, що утворюються при високій температурі. Таким чином цей метод поєднує в собі риси диспергаційних і конденсаційних методів. Метод електророзпилення був запропонований Бредігом в 1898 р. Бредіг вмикав в ланцюг постійного струму силою 5-10А і напругою 30-110В амперметр, реостат і два електроди з металу для диспергування. Електроди занурювалися у посудину з водою, що зовні охолоджувалася льодом. Схематичне зображення приладу, яким користувався Бредіг, показано на рис. 4. При проходженні струму через електроди між ними під водою виникає електрична дуга. При цьому біля електродів утворюється хмарка високодисперсного металу.

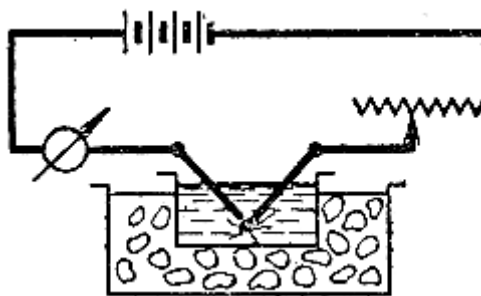


Рис.3.2. Схематичне представлення установки для отримання дисперсного матеріалу за методом Бредіга [9]

Більш досконалим є спосіб Сведберга, в якому використовується коливальний розряд високої напруги, що призводить до проскакування іскри між електродами.

При дробленні і подрібненні матеріали руйнуються в першу чергу в місцях дефектів (макро-та мікротріщин). Тому в міру подрібнення міцність часток зростає, що зазвичай використовуються для створення більш міцних матеріалів. У той же час збільшення міцності матеріалів у міру їх подрібнення веде до великої витрати енергії на подальше диспергування. Руйнування матеріалів може бути полегшено

при використанні ефекту Ребіндера —адсорбційного зниження міцності твердих тіл. Цей ефект полягає в зменшенні поверхневої енергії за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР), в результаті чого полегшується деформування і руйнування твердого тіла. В якості таких ПАР можуть бути використані, наприклад, рідкі метали (для руйнування твердих металів), органічні речовини (для зменшення міцності органічних монокристалів). Для знижувачів твердості характерні малі кількості, що викликають ефект Ребіндера, і специфічність дії. Добавки, що змочують матеріал, допомагають проникнути матеріалу знижувача твердості в місця дефектів і за допомогою капілярних сил також полегшують руйнування твердого тіла. ПАР не тільки сприяють руйнуванню матеріалу, але і стабілізують дисперсний матеріал, так як, покриваючи поверхню частинок, вони тим самим перешкоджають зворотному злипанню їх або злиття (для рідин). Це також сприяє досягненню високодисперсного стану.

Застосуванням диспергаційних методів досягти досить високої дисперсності зазвичай не вдається. Системи з розмірами часток порядку 10^{-6} — 10^{-7} см зазвичай отримують конденсаційними методами.

Конденсаційні методи. В основі конденсаційних методів лежать процеси виникнення нової фази шляхом з'єднання молекул, іонів або атомів у гомогенному середовищі. Ці методи можна підрозділити на фізичні і хімічні.

Фізична конденсація. Найважливіші фізичні методи одержання дисперсних систем — конденсація з пари і заміна розчинника. Найбільш наочним прикладом конденсації з пари є утворення туману. При зміні параметрів системи, зокрема при зниженні температури, тиск пари може стати вище рівноважного тиску пари над рідиною (або над твердим тілом) і в газовій фазі виникає нова рідка (тверда) фаза. У результаті система стає гетерогенною — починає утворюватися туман (дим). Таким шляхом отримують, наприклад, маскувальні аерозолі, які утворюються при охолодженні парів P_2O_5 , ZnO та інших речовин.

Широко застосовують метод заміни розчинника, заснований, як і попередній, на таку зміну параметрів системи, при якому хімічний потенціал компонента в дисперсійному середовищі стає вище рівноважного і тенденція до переходу в рівноважний стан призводить до утворення нової фази. На відміну від методу конденсації парів (зміна температури), у методі заміни розчинника змінюють склад середовища. Так, якщо насичений молекулярний розчин сірки в етиловому спирті влити в великий об'єм води, то отриманий розчин в спирто-водній суміші виявляється вже пересиченим. Пересичення призведе до агрегування молекул сірки з утворенням частинок нової фази — дисперсної.

Методом заміни розчинника отримують золі сірки, фосфору, миш'яку, каніфолі, ацетилцелюлози і багатьох органічних речовин, вливаючи спиртові або ацетонові розчини цих речовин у воду.

Хімічна конденсація. Ці методи також засновані на конденсаційному виділенні нової фази з пересиченого розчину. Однак на відміну від фізичних методів, речовина, що утворює дисперсну фазу, отримується в результаті хімічної реакції. Таким чином, будь-яка хімічна реакція, що йде з утворенням нової фази, може бути джерелом отримання колоїдної системи. В якості прикладів наведемо такі хімічні процеси.

1. Відновлення. Класичний приклад цього методу — отримання золю золота відновленням золотохлористоводневої кислоти. В якості відновника можна застосовувати пероксид водню (метод Зігмонді):



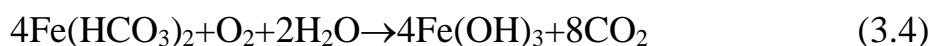
Відомі й інші відновники: фосфор (М. Фарадей), танін (В. Освальд), формальдегід (Р. Жигмонда). Наприклад,



2. Окислення. Окислювальні реакції широко поширені в природі. Це пов'язано з тим, що при підйомі магматичних розплавів і відділяються від них газів, флюїдних фаз і підземних вод всі рухомі фази проходять із зони відновних процесів на великій глибині до зон окислювальних реакцій поблизу поверхні. Ілюстрацією такого роду процесів є утворення золю сірки в гідротермальних водах, з окислювачами (сірчистим газом або киснем):



Іншим прикладом може служити процес окислення та гідролізу гідрокарбонату заліза:



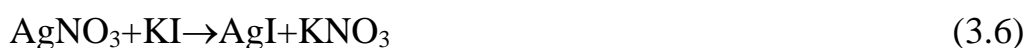
Добутий золь гідроокису заліза надає червоно-коричневого забарвлення природним водам і є джерелом іржаво-бурих зон відкладень в нижніх шарах ґрунту.

3. Гідроліз. Широке поширення в природі і важливе значення в техніці має утворення гідрозолей в процесах гідролізу солей. Процеси гідролізу солей застосовують для очищення стічних вод (гідроксид алюмінію, одержуваний гідролізом сульфату алюмінію). Висока питома поверхня утворюються при гідролізі колоїдних гідроксидів дозволяє ефективно адсорбувати домішки — молекули ПАР та іони важких металів.

4. Реакції обміну. Цей метод найбільш часто зустрічається на практиці. Наприклад, отримання золю сульфідіду миш'яку:



отримання золю йодиду срібла:



Цікаво, що реакції обміну дають можливість отримувати золі в органічних розчинниках. Зокрема, добре вивчена реакція



Її проводять, розчиняючи $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в метиловому, етиловому або пропіловому спирті і пропускаючи через розчин сірководень.

Добре відомі в аналітичній хімії реакції, як, наприклад, отримання осаду сульфату барію або хлориду срібла



в певних умовах призводять до отримання майже прозорих, ледь мутних золів.

Таким чином, для конденсаційного отримання золів необхідно, щоб концентрація речовини в розчині перевищувала її розчинність, тобто розчин повинен бути пересиченим. Ці умови є спільними як для утворення високодисперсного золю, так і звичайного осаду твердої фази. Проте, в першому випадку потрібне дотримання особливих умов, які, відповідно до теорії, розробленої Веймарном, полягає в одночасності виникнення величезного числа зародків дисперсної фази. Під зародком слід розуміти мінімальне скупчення нової фази, що знаходиться в рівновазі з навколишнім середовищем. Для отримання високодисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків була набагато більшою, ніж швидкість росту кристалів. Практично це досягається шляхом вливання концентрованого розчину одного компонента в дуже розбавлений розчин іншого при сильному перемішуванні.

Золі утворюються легше, якщо в процесі їх отримання в розчині вводять спеціальні з'єднання, так звані захисні речовини, або стабілізатори. В якості

захисних речовин при отриманні гідрозолей застосовують мила, білки та інші сполуки. Стабілізатори використовують і при отриманні органозолей.

Висновки до розділу

Методика виготовлення композитів вельми різноманітна, особливості кожної технології визначаються типом композиту, який необхідно отримати. В цілому технологія виготовлення композитних матеріалів вирізняється гнучкістю, адже компоненти матеріалу комбінуються різними способами.

РОЗДІЛ 4: ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Як уже було зазначено, властивості композитних матеріалів визначаються властивостями їх компонентів та їх взаємодією. Таким чином, метал-діелектричні композити матимуть той самий набір електрофізичних характеристик, що й матеріал матриці та матеріал дисперсної фази, тобто, як і діелектрична полімерна матриця, композит буде характеризуватись певною здатністю до поляризації, а отже діелектричною проникністю, а також певними механізмами діелектричного розсіювання, притаманними матеріалу матриці. Як і матеріал дисперсної фази, тобто метал (провідник), композит характеризуватиметься провідністю (та опором).

Але на відміну від матеріалів-складників, взятих окремо, композит характеризуватиметься додатковими властивостями, зокрема механізмами розсіювання НВЧ електромагнітної енергії, пов'язаними з наявністю в полімерній діелектричній матриці зерен провідності дисперсної фази. Особливістю композитних матеріалів є наявність межі поділу між компонентами, так званого інтерфейсу, причому його об'єм практично не залежить від форми та розмірів наповнювача, проте залежить від типу матриці. Імовірно, у керамічних матрицях об'єм та вклад інтерфейсу у ефективні властивості композиту незначний і ним можна знехтувати, проте у полімерних матрицях інтерфейс, вочевидь, стає вагомим чинником впливу на властивості композиту.

4.1 Діелектрична проникність метал-діелектричних композитів

Діелектрична проникність композитів типу метал-діелектрик визначається ефектами Максвелла-Вагнера. Поширений тип неоднорідностей твердих діелектриків – наявність тріщин або пустот. При цьому діелектрична проникність зменшиться на величину, яка залежить від об'єму та розподілу повітря. Більшого ефекту можна чекати від наявності в діелектрику включень електропровідного матеріалу, наприклад металевих частинок.

Подібні матеріали ведуть себе як трьохвимірні сітки, що дозволяє прогнозувати появу залежного від частоти вкладу в діелектричну проникність та втрат від струмів, які виникають в ізольованих провідних областях. Максвелл розглядав вплив поля на зразок, що складається з шарів двох різних матеріалів, які мають діелектричну проникність ϵ'_1 , ϵ'_2 та електропровідність σ_1 , σ_2 , відповідно. З часом на межі двох шарів накопичуються заряди, при умові, що $\epsilon'_1\sigma_2 \neq \epsilon'_2\sigma_1$. Вагнер дав наближений розв'язок задачі ізолятора з включеннями електропровідних домішок. У його моделі домішки (діелектрична проникність ϵ'_2 , електропровідність σ_2) існують у вигляді сфер малого радіусу (об'ємна доля q), розподілених в діелектричній матриці (діелектрична проникність ϵ'_1). В результаті отримані рівняння для дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності композиту:

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty = \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (4.1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.2)$$

$$\epsilon'_\infty = \epsilon'_1 \left(1 + \frac{3q(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \right) \quad (4.3)$$

$$k = \frac{9q\epsilon'_1}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_0 (2\epsilon'_1 + \epsilon'_2)}{\sigma_2} \quad (4.5)$$

Порівнюючи ці рівняння з рівняннями Дебая, можна бачити, що в композиті з'являється діелектричний релаксаційний процес, за формою схожий на процес, пов'язаний з дипольною орієнтацією. З рівнянь випливає, що час релаксації зменшується зі збільшенням електропровідності матеріалу сфер, а пік $\text{tg} \delta$ може зсуватись в сторону радіочастот. Так, при $\epsilon'_1 = \epsilon'_2 = 4$ та $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ час

релаксації рівний 1 мкс. Цей ефект легко помилково сплутати з вкладом дипольної орієнтації.

4.2 Вплив температури на діелектричні властивості композитних матеріалів метал-полімер у НВЧ-діапазоні

Відомо, що діелектрична проникність композитних матеріалів визначається їх складом та може бути наближено розрахована на основі теорії ефективного середовища Максвелла-Гарнетта [49]. В припущенні, що частинки металу мають сферичну форму, формула для визначення діелектричної проникності такого матеріалу має вигляд:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m + \frac{3q\varepsilon_m(\varepsilon_d - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m) - q(\varepsilon_d - \varepsilon_m)} \quad (4.6)$$

де ε_c – комплексна діелектрична проникність композитного матеріалу, ε_m – комплексна діелектрична проникність матеріалу матриці (в даному випадку полімеру), ε_d – комплексна діелектрична проникність матеріалу дисперсної (в даному випадку металу) фази, q – об’ємна доля металу в композитному матеріалі.

З іншого боку температурна залежність діелектричної проникності матеріалу визначається температурним коефіцієнтом діелектричної проникності, який визначається виразом:

$$TK\varepsilon_c = \frac{1}{\varepsilon_c} \frac{d(\varepsilon_c)}{d(T)} \quad (4.7)$$

де $TK\varepsilon_c$ – температурний коефіцієнт діелектричної проникності композита, T – температура.

Підставимо (4.6) в (4.7) та продиференціюємо. Враховуючи, що $|\varepsilon_d| \gg |\varepsilon_m|$, $q < 1$ та, після скорочення подібних, отримаємо:

$$TK_{\varepsilon_c} \approx \left(\frac{1-2q}{1+2q} \right) TK_{\varepsilon_m} \quad (4.8)$$

Аналогічно, температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат матеріалу визначається температурним коефіцієнтом тангенса кута діелектричних втрат:

$$TKtg(\delta_c) = \frac{1}{tg(\delta_c)} \frac{d(tg(\delta_c))}{d(T)} \quad (4.9)$$

де $tg(\delta_c)$ – тангенс кута діелектричних втрат композита, а $TK tg(\delta_c)$ – його температурний коефіцієнт.

Відомо, що тангенс кута діелектричних втрат можна записати як:

$$tg(\delta_c) = \frac{\varepsilon_c''}{\varepsilon_c'} \quad (4.10)$$

де ε_c' та ε_c'' – відповідно, дійсна та уявна частини діелектричної проникності матеріалу (в даному випадку композиту):

$$\varepsilon_c = \varepsilon_c' - j\varepsilon_c'' \quad (4.11)$$

Підставивши (4.10) в (4.9), після нескладних перетворень отримаємо:

$$TKtg(\delta_c) = TK\varepsilon_c'' - TK\varepsilon_c' \quad (4.12)$$

де значення $TK\varepsilon_c'$ та $TK\varepsilon_c''$ можна отримати на основі (4.6).

Провідність метал-діелектричних композитів

Відомо, що існує пряма залежність питомої провідності матеріалу (σ) від його коефіцієнту втрат (ε''), що описується формулою:

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (4.13)$$

де f – частота, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, а ε'' – уявна складова відносної діелектричної проникності матеріалу. Таким чином, маючи комплексну діелектричну проникність матеріалу, можна розрахувати його питому провідність.

Існує багато рівнянь, які дозволяють розрахувати комплексну діелектричну проникність композитного матеріалу, якщо відомі діелектричні сталі його компонентів та їх об'ємні долі. Найбільш відомі та використовувані рівняння Максвелла-Гарнетта (4.14), Ліхтенеккера (4.15) та Нільсена (4.16) [50], [51].

$$\varepsilon_c = \frac{(1-q)\varepsilon_m + q\beta\varepsilon_d}{1-q+q\beta}, \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m^{1-q} \varepsilon_d^q, \quad (4.15)$$

де ε_c , ε_m , ε_d – діелектричні проникності композита, матеріалу матриці та металевої дисперсної фази відповідно, q – об'ємна доля дисперсної фази, β – коефіцієнт форми (для сферичних частинок $\beta = \frac{3\varepsilon_m}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)}$).

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m \frac{1 + A \cdot B \cdot q}{1 - B \cdot \Psi \cdot q}, \quad (4.16)$$

де $B = \frac{\varepsilon_d / \varepsilon_m - 1}{\varepsilon_d / \varepsilon_m + A}$, $\Psi = 1 + \frac{1 - q_m}{q_m^2} q$, A – коефіцієнт форми, який може приймати значення від 1,5 (для сферичних частинок) до 4 (для лускоподібних частинок), q_m – максимально можлива об'ємна доля дисперсної фази.

Комплексна діелектрична проникність дисперсної металевої фази може бути визначена з виразу:

$$\varepsilon_d = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)}, \quad (4.17)$$

де $\omega = 2\pi f$ – циклічна (кутова) частота, ω_p – плазмова частота, τ – час релаксації.

Час релаксації визначається як:

$$\tau = \frac{\sigma_d}{\omega_p^2 \varepsilon_0}, \quad (4.18)$$

де σ_d – питома провідність матеріалу дисперсної фази (метал).

4.3 Методи розрахунку ефективної діелектричної проникності композиційних матеріалів

Формула Клаусіуса-Моссотті. Дана формула дозволяє розрахувати значення ефективної діелектричної проникності композиційного матеріалу, що представляє собою діелектричний матеріал матриці в об'ємі якого хаотичним чином розподілені включення сферичної форми матеріалу дисперсної фази.

Якщо до такого матеріалу прикласти зовнішнє електричне поле то середня по об'єму електрична індукція $\langle D \rangle$ буде рівною

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff} \langle E \rangle = \varepsilon_m \langle E \rangle + \langle P \rangle \quad (4.19)$$

де ε_{eff} – ефективна діелектрична проникність композиційного матеріалу, ε_m – діелектрична проникність матеріалу матриці, $\langle E \rangle$, $\langle P \rangle$ – середня напруженість електричного поля та поляризованість по об'єму відповідно розраховані за формулою:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{V} \int_V F(r) dV \quad (4.20)$$

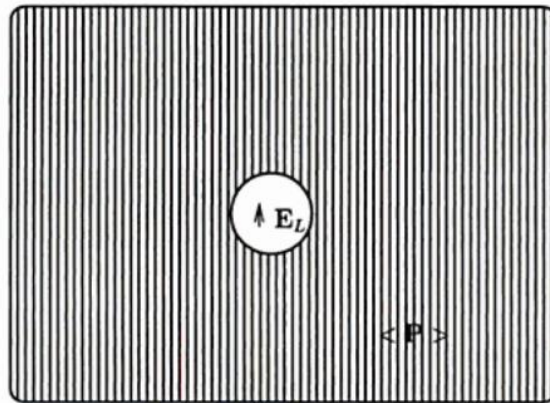
де V – об'єм матеріалу.

З іншої сторони середня поляризованість по об'єму може бути розрахована як

$$\langle P \rangle = np_i \quad (4.21)$$

де n – кількість включень в об'ємі, p_i – дипольний момент одного включення.

Для знаходження дипольного моменту включення авторами локальне поле, що діє на одне включення заміняється середнім полем сферичної порожнини в матеріалі E_L з об'ємом рівним об'єму одного включення що зумовлене середньою поляризацією в матеріалі $\langle P \rangle$ (мал. 4.1).



Малюнок 4.1. Представлення моделі середовища Клаусіуса-Моссотті для розрахунку ефективної діелектричної проникності. [53]

Поле в сферичній порожнині E_L можна знайти із співвідношення:

$$E_L = \langle E \rangle + \frac{1}{3\epsilon_e} \langle P \rangle, \quad (4.22)$$

За відомим значенням E_L можна розрахувати дипольний момент включення

p_i

$$p_i = \alpha E_L \quad (4.23)$$

де α – поляризованність матеріалу включень.

Тоді підставивши вираз (4.22) в (4.23) і з урахуванням (4.21) можна знайти вираз для знаходження ефективної діелектричної проникності

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_m}} \quad (4.24)$$

Частіше в літературі використовується наступний запис цього виразу

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_m} \quad (4.25)$$

Формула Максвелла-Гарнетта. Формула для розрахунку ефективної діелектричної проникності була отримана Максвеллом Гарнеттом в 1904р. Сьогодні вона вважається найбільш визнаною так як забезпечує найменшу розбіжність з експериментальними даними. В якості моделі автором було взято двохкомпонентну суміш що складається з включень з діелектричною проникністю ε_d , вкраплених в однорідну матрицю з діелектричною проникністю ε_m .

За складом всі включення однакові, але можуть відрізнятися за об'ємом, формою та орієнтацією. Електричне поле $\langle E \rangle$, усереднене за об'ємом V що оточує точку X , може бути розраховане за формулою:

$$\langle E(x) \rangle = \frac{1}{V} \int_V S(x + \xi) d\xi, \quad (4.26)$$

де V – довільний об'єм, що містить велику кількість включень. Об'єм V складається з об'єму матриці та об'єму всіх включень, так що поле $\langle E \rangle$ можна записати у вигляді:

$$\langle E(x) \rangle = (1-q) \langle E_0(x) \rangle + q \sum_k w_k \langle E_k(x) \rangle, \quad (4.27)$$

$$\langle E_m(x) \rangle = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} S(x + \xi) d\xi, \quad (4.28)$$

$$\langle E_k(x) \rangle = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} S(x + \xi) d\xi, \quad (4.29)$$

де через V_m позначений об'єм матриці, V_k – об'єм k -го включення, q – частка об'єму, зайнята включеннями $w_k = q / q_k$; $q_k = V_k / V$. Вираз для усередненого вектора поляризації $\langle P(x) \rangle$ дається аналогічною формулою:

$$\langle P(x) \rangle = (1-q) \langle P_0(x) \rangle + q \sum_k w_k \langle P_k(x) \rangle \quad (4.30)$$

Знаючи, що $P = \varepsilon_0 \chi E$, де $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала, χ – діелектрична сприйнятливість матеріалу маємо:

$$\langle P_m(x) \rangle = \varepsilon_0 \chi_m \langle E_m(x) \rangle, \quad \langle P_k(x) \rangle = \varepsilon_0 \chi_k \langle E_k(x) \rangle \quad (4.31)$$

де χ_m – діелектрична сприйнятливість матриці, χ_k – діелектрична сприйнятливість включень. Тензор ефективної діелектричної сприйнятливості композиційного середовища χ_{eff} визначається співвідношенням:

$$\langle P(x) \rangle = \varepsilon_0 \chi_{eff} \langle E(x) \rangle, \quad (4.32)$$

З наведених вище формул можна отримати співвідношення

$$(1-q)(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m 1) \cdot \langle E_m(x) \rangle + q \sum_k w_k (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_k 1) \cdot \langle E_k(x) \rangle = 0, \quad (4.33)$$

де ε_{eff} – тензор ефективної діелектричної проникності, а $\varepsilon 1$ – одиничний тензор. Зрозуміло, що для того, щоб тензор ε_{eff} не залежав від просторових координат, поля $\langle E_m \rangle$ та $\langle E_k \rangle$ повинні бути пов'язані лінійним співвідношенням.

Основне припущення полягає в тому, що середні поля $\langle E_m \rangle$ та $\langle E_k \rangle$ пов'язані між собою наступним чином $\langle E_k \rangle = \lambda_k \langle E_m \rangle$, де λ_k – тензор, що залежить від форми та орієнтації k -ї частинки. Тоді співвідношення (4.33) перетворюється в

$$(1-q)(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m) + q(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1) \sum_k w_k \lambda_k = 0 \quad (4.34)$$

Таким чином, завдання зводиться до обчислення суми що входить в (4.34), в якій w_k відношення його об'єму до сумарного об'єму всіх включень. Суму в (4.34) зручно замінити її наближеним значенням у вигляді інтеграла

$$\sum_k w_k \lambda_k = \int_k w(k) \lambda(k) dk \quad (4.35)$$

де безперервна змінна інтегрування включає в себе всі величини, що характеризують включення: форму, об'єм і орієнтацію. Зробимо тепер кілька припущень: будемо вважати, що об'єм включення некорельований з його формою та орієнтацією, що відсутня кореляція між формою та орієнтацією, що всі орієнтації рівноймовірні. З цих припущень випливає, що

$$\sum_k w_k \lambda_k = \beta 1 \quad (4.36)$$

$$\beta = \iint \Phi(L_1, L_2) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} dL_1 dL_2 \quad (4.37)$$

де через $\Phi(L_1, L_2)$ позначено щільність ймовірності форми. Тоді ефективна (скалярна) діелектрична проникність

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-q)\varepsilon_m + q\beta\varepsilon_d}{1-q + q\beta} \quad (4.38)$$

Відзначимо, що вираз (4.38), що є узагальненням діелектричної проникності Максвелла-Гарнетта, не інваріантний по відношенню до матриці та включень.

Якщо замінити ε_m на ε_d і q на $(1-q)$ то вираз для ε_{eff} зміниться. Тому при описі двокомпонентної суміші за допомогою (24) доводиться робити вибір, яка з компонент є матрицею, а яка включеннями (у здійсненні такого вибору іноді допомагають фізичні міркування).

$$\lim_{\rho \rightarrow 1} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_d, \quad \lim_{\rho \rightarrow 0} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \quad (4.39)$$

Співвідношення (4.38) нескладно узагальнити на випадок багатокомпонентних сумішей. Якщо вважати, що всі зроблені вище припущення справедливі для кожного типу включень, то ефективна діелектрична проникність буде рівною

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-q)\varepsilon_m + \sum q_j \beta_j \varepsilon_j}{1-q + \sum q_j \beta_j}, \quad (4.40)$$

де q_j – частка об'єму, що припадає на включення j -го типу з діелектричною проникністю ε_j , позначена через q_j , $q = \sum q_j$. Якщо розкласти (4.40) в ряд по ступенях $\delta = \Delta / \varepsilon_m$, де $\Delta = \varepsilon_j - \varepsilon_m$ то отримаємо:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left[1 + q\delta - \frac{q(1-q)}{3} \delta^2 + \frac{q(1-q)(3\langle L^2 \rangle - q)}{9} \delta^3 + \dots \right], \quad (4.41)$$

$$\langle L^2 \rangle = \iint \Phi(L_1, L_2) (L_1^2 + L_2^2 + L_3^2) dL_1 dL_2. \quad (4.42)$$

Аж до членів порядку δ^2 ефективна діелектрична проникність не залежить від форми включень. Далі з точністю до членів порядку δ співвідношення (24) симетричне щодо матриці та включень. Таким чином, маючи справу із сумішами, компоненти яких близькі за своїми характеристиками ($|\delta| \ll 1$), стає не суттєвим, яку з компонент називати включеннями також можна не приймати до уваги їх форму.

Якщо всі включення мають сферичну форму, то $\beta = 3\varepsilon_m / (\varepsilon_d + 2\varepsilon_m)$ і співвідношення (4.38) набуває вигляду

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3q \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_m} \right)}{1 - q \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_m} \right)} \right] \quad (4.43)$$

Саме цей вираз був вперше отриманий Максвеллом-Гарнеттом.

для розрахунку ефективної діелектричної проникності для випадку включень що мають сферичну форму [52].

Формула Браггемана. У 1935 р. Браггеманом було отримано наступний вираз для ефективної діелектричної проникності:

$$\delta \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - q) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (4.44)$$

В роботі [53] показано, що і формула Максвелла Гарнетта, і формула Браггемана для діелектричної проникності є наслідком одного і того ж інтегрального рівняння: залежно від виду наближень виходить та чи інша формула. Таким чином, формули (4.43) і (4.44) можна вважати залежними – адже вони впливають з одного вихідного рівняння. Відзначимо, що діелектрична проникність Браггемана належить випадку двокомпонентної суміші, в якій не можна провести чіткого розмежування між включеннями і матрицею: обидві речовини розглядаються в ній симетричним чином. Мабуть, більш коректно було б говорити, що вона описує ідеальну випадкову суміш; строго кажучи, її не можна використовувати для опису середовища у вигляді скупчення частинок, оскільки з неї незрозуміло, що вважати частками, а що навколишнім середовищем. Зазначена відмінність теорії Максвелла Гарнетта від теорії Браггемана виявляється при порівнянні їх результатів з експериментальними даними. В роботі [54]

вимірювалися характеристики пропускання системи з металу і ізолятора ($Ag - SiO_2$) і двох систем з напівпровідника і ізолятора ($Si - SiC$ і $Ge - Al_2O_3$); результати вимірювань порівнювалися з результатами розрахунків за двома формулами для ефективної діелектричної проникності. При цьому зроблено висновок, що з результатами вимірювань узгоджується тільки теорія Максвелла Гарнетта. Зокрема, в спектрі пропускання системи $Ag - SiO_2$ виявлена смуга, яка ніяк не впливає з теорії Браггемана. Наявність цієї смуги могла бути пов'язана з порушенням в частинках срібла поверхневої моди. Згадані смуги істотно пов'язані з дискретністю складовою середовища (тобто з наявністю в ній чітко виражених частинок), тому не дивно, що теорія Браггемана в цьому конкретному випадку неприйнятна. Навпаки в роботі [55] було виявлено гарну відповідність розрахованих з теорії Браггемана провідностей з виміряними значеннями, причому відповідність залишається хорошою навіть для сумішей речовин з великою різницею провідностей. Таким чином, було б абсолютно неправильним вважати, що теорія Максвелла Гарнетта завжди краще теорії Браггемана: у кожної з них є свої переваги. Деякі розбіжності, безумовно, є результатом відмінності ідеальної суміші від середовища, в якій включення в матрицю чітко виражені.

Теорія ефективного середовища. Досить реалістичну залежність від концентрації включень дає теорія ефективного середовища (ТЕС). Так само як і теорія Гарнетта це одночасткове наближення, але на відміну від останньої, ТЕС є самоузгодженою теорією. Розглянемо одну частку, але занурену не в середу матриці а в деяке однорідне ефективне середовище. Передбачається, що, по-перше діелектрична проникність ефективного середовища дорівнює ефективній проникності суміші і, по-друге, що відмінність діелектричної проникності ефективного середовища від проникності матриці повністю описує вплив включень що залишились. Величина ефективної провідності знаходиться з умови, що "в середньому" включення не вносять збудження в ефективне середовище. Під усередненням в даному випадку мається на увазі усереднення по ансамблю.

Проілюструємо ці досить абстрактні міркування на прикладі бінарної суміші сферичних включень, складається з включень з діелектричною проникністю ε_m , з концентрацією q , і з включень з діелектричною проникністю ε_d , з концентрацією $1-q$. Нехай система поміщена у зовнішнє поле. Умова само узгодження в даному випадку записується як.

$$q \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_m} + (1-q) \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_d} \quad (4.45)$$

Вираз (4.45) шляхом не складних перетворень можна звести до наступного квадратного рівняння.

$$2\varepsilon_{eff}^2 + [3(q - 2/3)\varepsilon_d - 3(q - 1/3)]\varepsilon_{eff} - \varepsilon_d\varepsilon_m = 0 \quad (4.46)$$

Після вирішення якого отримуємо вираз для знаходження ефективної діелектричної проникності:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{-\left[3\left(q - \frac{2}{3}\right)\varepsilon_d - 3\left(q - \frac{1}{3}\right)\right] \pm \sqrt{\left[3\left(q - \frac{2}{3}\right)\varepsilon_d - 3\left(q - \frac{1}{3}\right)\right]^2 + 8\varepsilon_d\varepsilon_m}}{4} \quad (4.47)$$

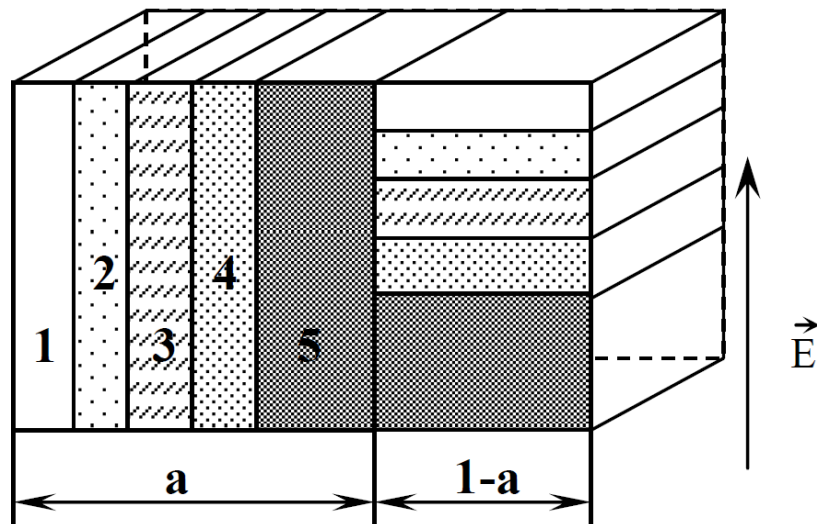
Ємнісна модель. В даній моделі дисперсне середовище з хаотичною або частково упорядкованою структурою може бути представлене у вигляді діелектричних шарів, орієнтованих як паралельно, так і перпендикулярно вектору електричного поля (мал. 4.2). У квазістатичному наближенні, коли розміри частинок багато менше довжини хвилі, діелектрична проникність може бути визначена через ємність складного багатошарового конденсатора, в якому шари, що паралельні вектору \vec{E} , замінюються паралельно з'єднаними конденсаторами, а шари, розташовані перпендикулярно замінюються послідовно сполученими конденсаторами.

Підсумкова формула для діелектричної структури, зображеної на мал. 4.2., має вигляд:

$$\varepsilon_{eff} = a \sum_i q_i \varepsilon_i + \frac{(1-a)}{\sum_i q_i \varepsilon_i} \quad (4.48)$$

де q_i , ε_i – об'ємна частка і діелектрична проникність компонент суміші, a – вільний параметр, що підбирається для узгодження з експериментом.

В роботі [56] дана модель було виявлено гарну відповідність результатів моделювання з експериментальними даними при дослідженні діелектричних властивостей ґрунтів. Недоліком даної моделі є необхідність підбору вільного параметра a , що залежить від властивостей компонентів матеріалів складових композиту їх форми та взаємної орієнтації.



Малюнок 4.2. Представлення ємнісної моделі розрахунку комплексної діелектричної проникності.

Формула Нільсена. Дана формула дозволяє розрахувати ефективну діелектричну проникність двохкомпонентних матеріалів з урахуванням впливу форми включень.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{1 + A \cdot B \cdot q}{1 - B \cdot \Psi \cdot q}, \quad (4.49)$$

$$B = \frac{\varepsilon_d / \varepsilon_m - 1}{\varepsilon_d / \varepsilon_m + A}, \quad (4.50)$$

$$\Psi = 1 + \frac{1 - q_m}{q_m^2} q. \quad (4.51)$$

де q – об'ємна частка включень, q_m – максимальна об'ємна частка, яку можуть займати включення. Коефіцієнт A дозволяє враховувати вплив форми включень і може змінювати своє значення від 1.5 (для сферичних частинок) до 4 (для частинок у формі пластинок). В роботі [57] вказується що дане наближення забезпечує добру відповідність розрахункових залежностей діелектричної проникності досліджуваних композитів від об'ємної частки q включень з експериментальними даними в діапазоні значень до 0.35.

Висновки до розділу

Формула для розрахунку ефективної діелектричної проникності була отримана Максвеллом Гарнеттом, сьогодні вона вважається найбільш визнаною так як забезпечує найменшу розбіжність з експериментальними даними.

РОЗДІЛ 5: ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення експерименту були виготовлені зразки. Зразки представляють собою матрицю, в об'ємі котрої рівномірно розподілені частки наповнювача. В якості наповнювача використані нанодисперсні порошки міді, алюмінію, нікелю. Розмір частинок від 60 до 200 нанометрів. В якості матеріала матриці використаний полімер на основі епоксидної смоли. Виготовлення зразків полягало в рівномірному перемішуванні наповнювача в матеріалі матриці. В кожному зразку була різна концентрація наповнювача.

З отриманого матеріалу були виготовлені зразки прямокутної форми, розміри яких підбирались таким чином, щоб досліджуваний матеріал повністю заповнював поперечний переріз хвилеводу. Товщина зразків складала 2 мм. Вимірювання проводились за кімнатної температури (20 °C).

Таблиця 5.1 - Діелектрична проникність композиту (дійсна частина)

Об'ємна частка металу, q	Матеріали		
	Al та епоксидна смола	Cu та епоксидна смола	Ni та епоксидна смола
0	2,9365	2,9365	2,9365
0,1	42,0637	8,5223	7,0290
0,2	90,7777	54,8486	12,5858

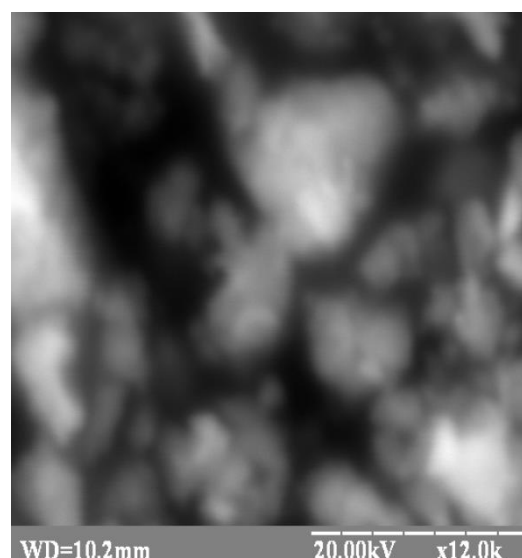
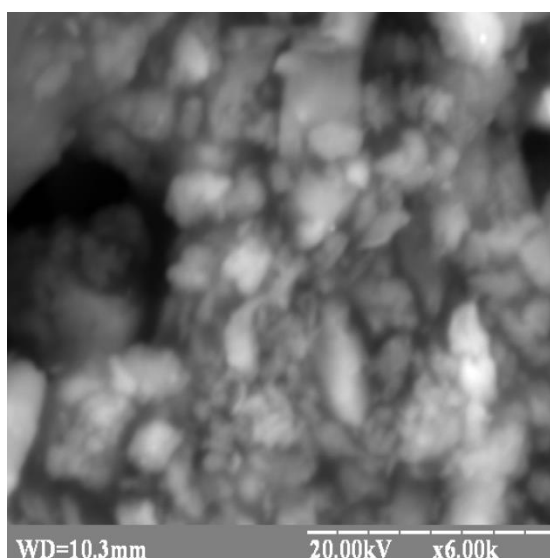
Таблиця 5.2 - Діелектрична проникність композиту (уявна частина)

Об'ємна частка металу, q	Матеріали		
	Al та епоксидна смола	Cu та епоксидна смола	Ni та епоксидна смола
0	0,0868	0,0868	0,0868
0,1	0,3680	0,3375	0,3472
0,2	0,9530	0,7431	0,5180

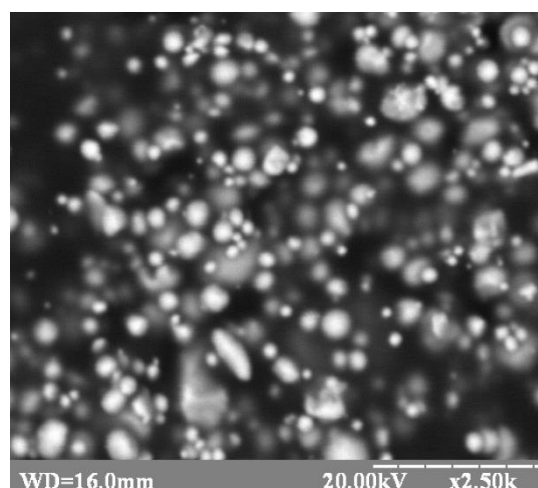
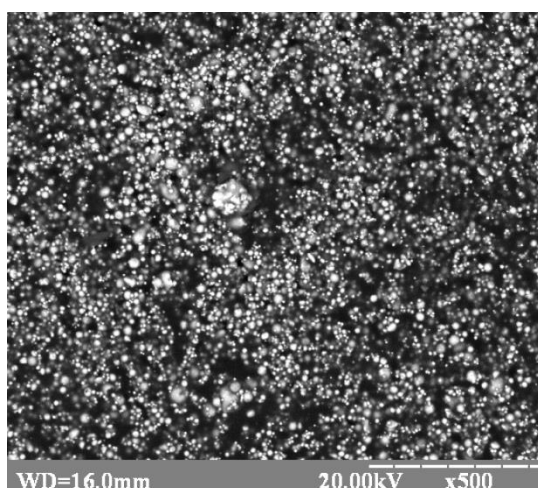
Таблиця 5.3- Провідність композиту

Об'ємна частка металу, q	Матеріали		
	Al та епоксидна смола	Cu та епоксидна смола	Ni та епоксидна смола
0	0,0483	0,0483	0,0483
0,1	0,2046	0,1877	0,1931
0,2	0,5299	0,4132	0,2880

Структура отриманих зразків досліджувалася методом растрової електронної мікроскопії. Типовий електронно-мікроскопічний знімок зразка Al-полімер при об'ємній частці металевої фази 0,2 показано на мал. 5.1.

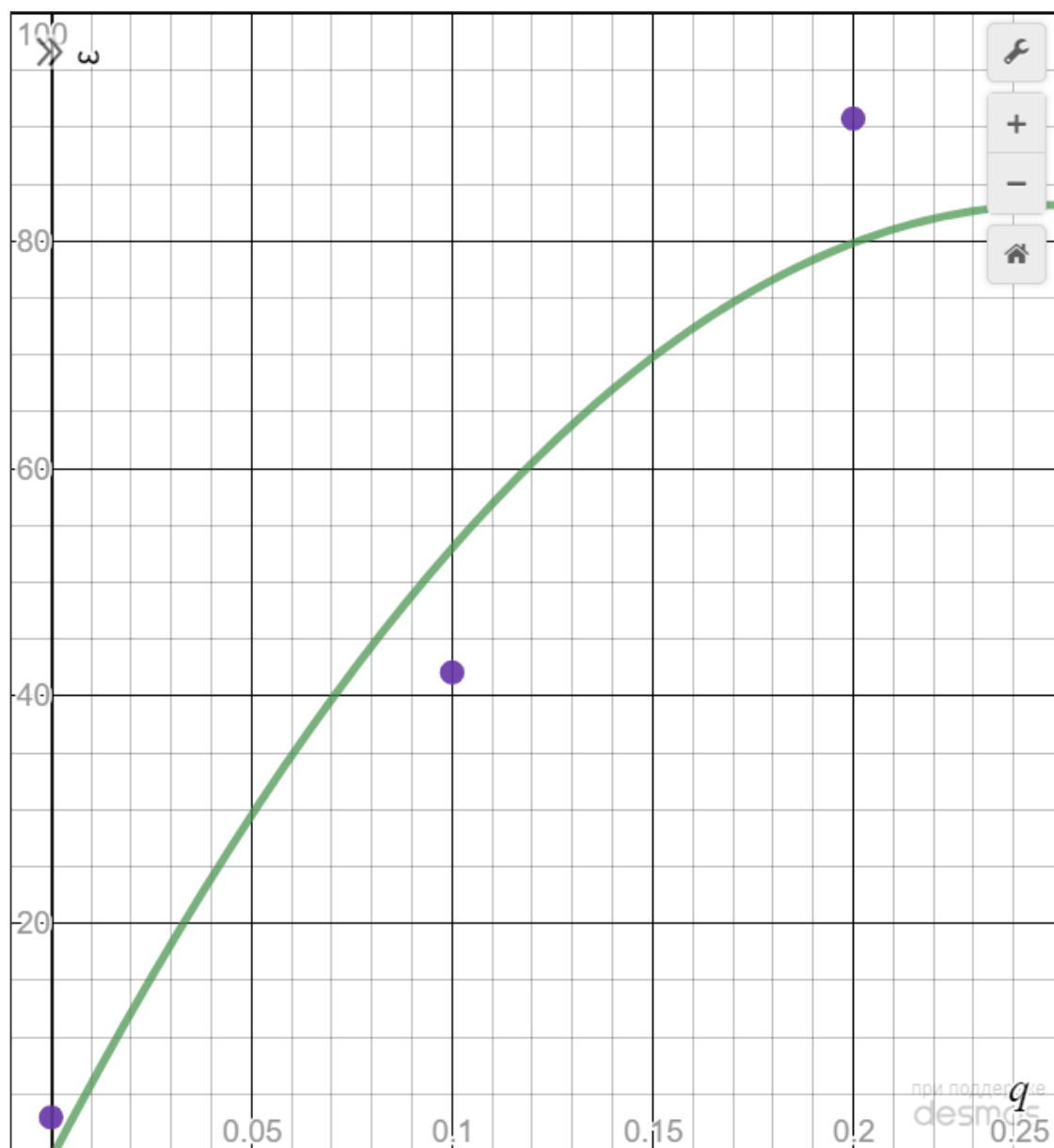


Малюнок 5.1. - Електронно-мікроскопічний знімок зразка Al- полімер при об'ємній частці металевої фази 0.2 при різному збільшенні.

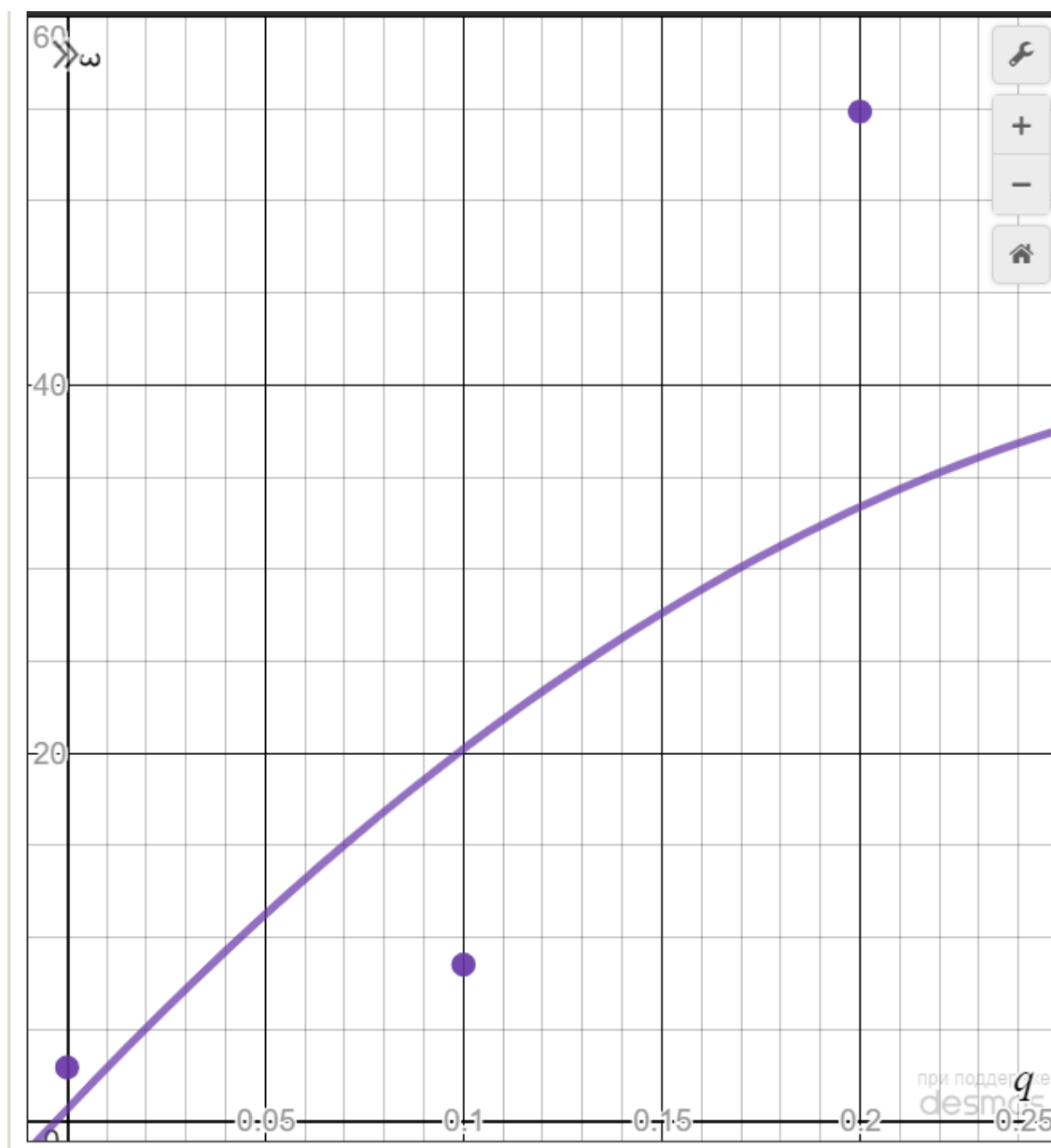


Малюнок 5.2. - Електронно-мікроскопічний знімок зразка Cu- полімер при об'ємній частці металевої фази 0.2 при різному збільшенні.

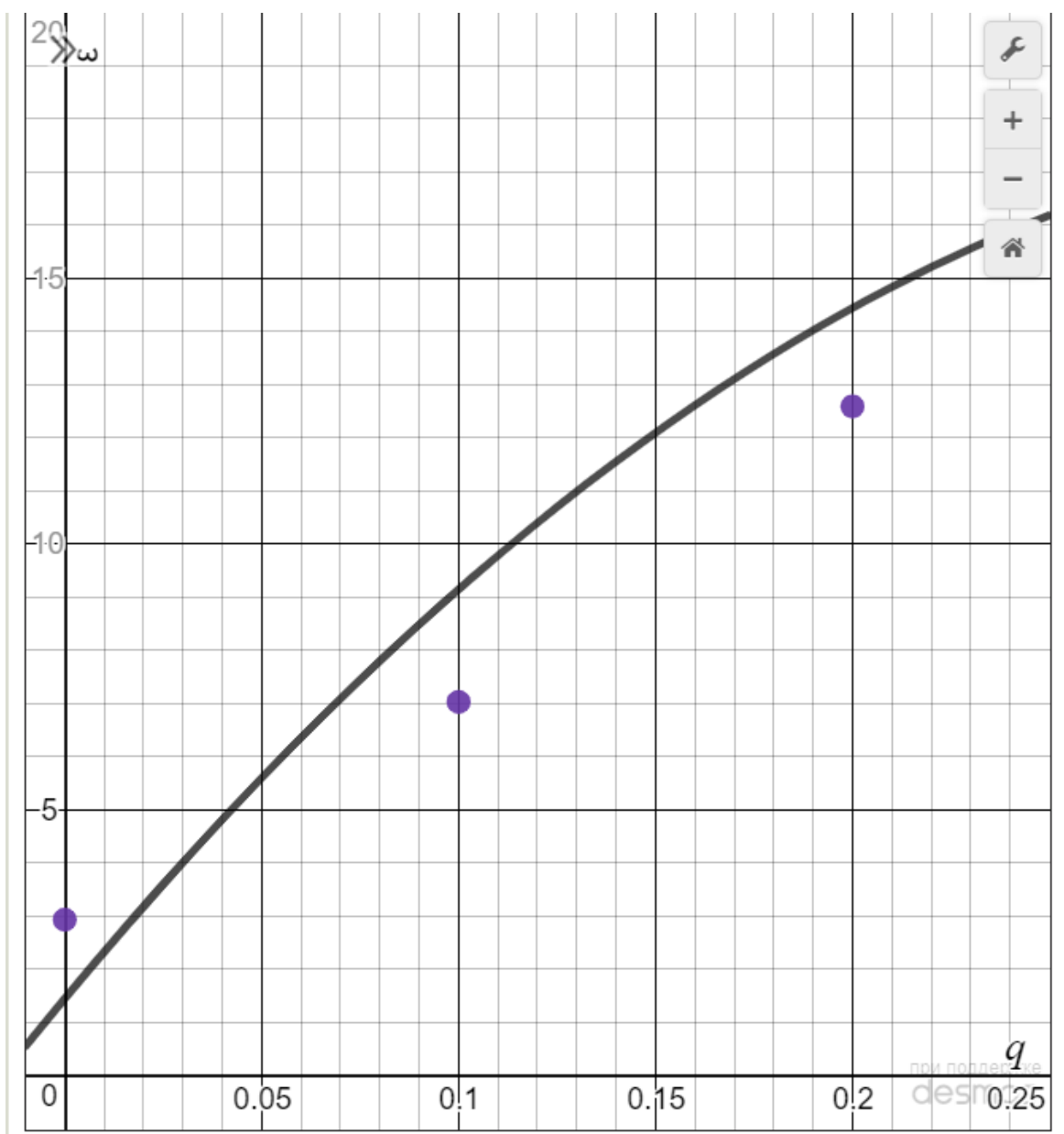
На підставі даних, отриманих в ході експерименту були побудовані графіки залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності композитних матеріалів в залежності від об'ємної долі металу. Апроксимація проводилась методом найменших квадратів.



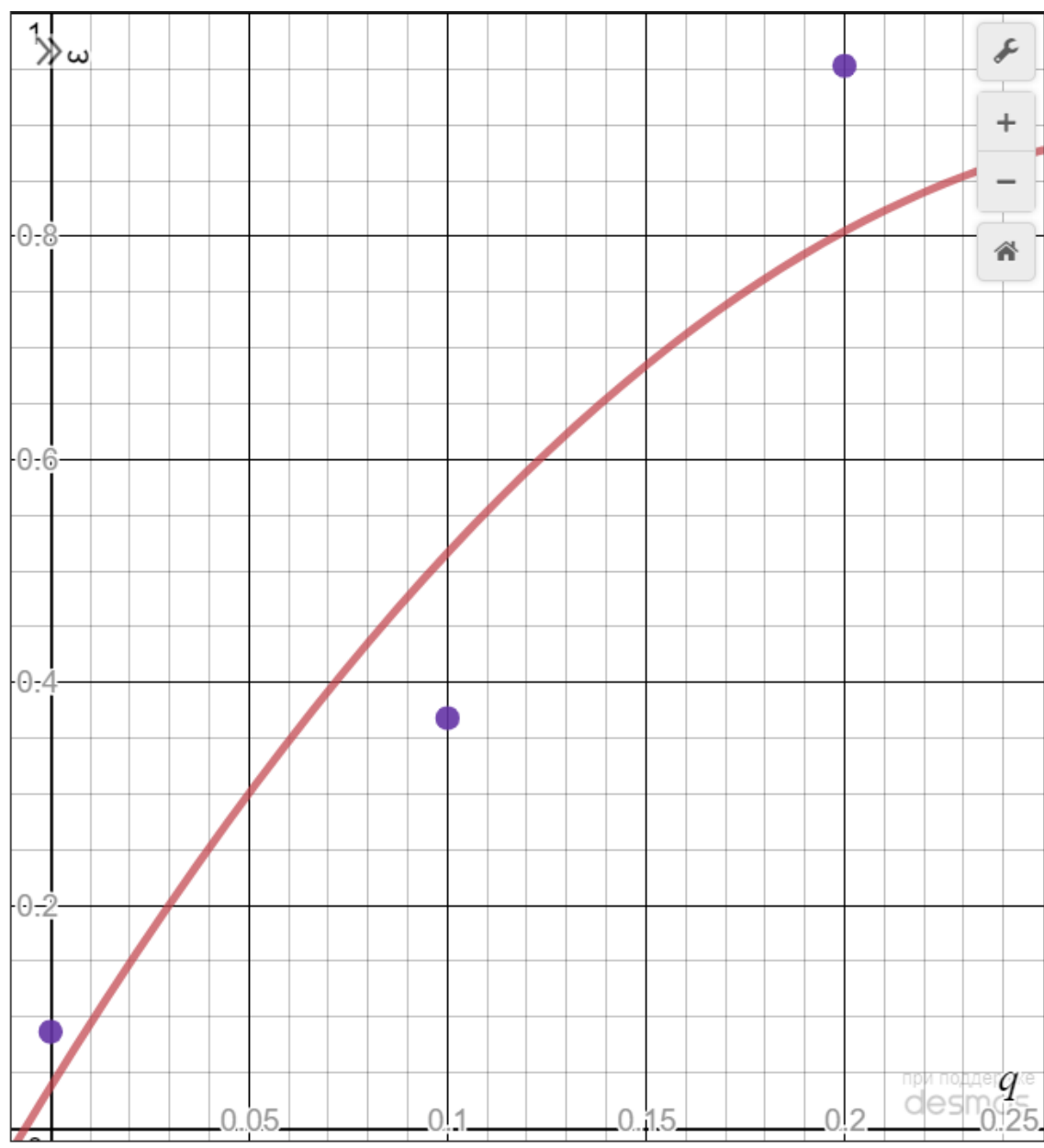
Малюнок 5.3. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Al (дійсна частина).



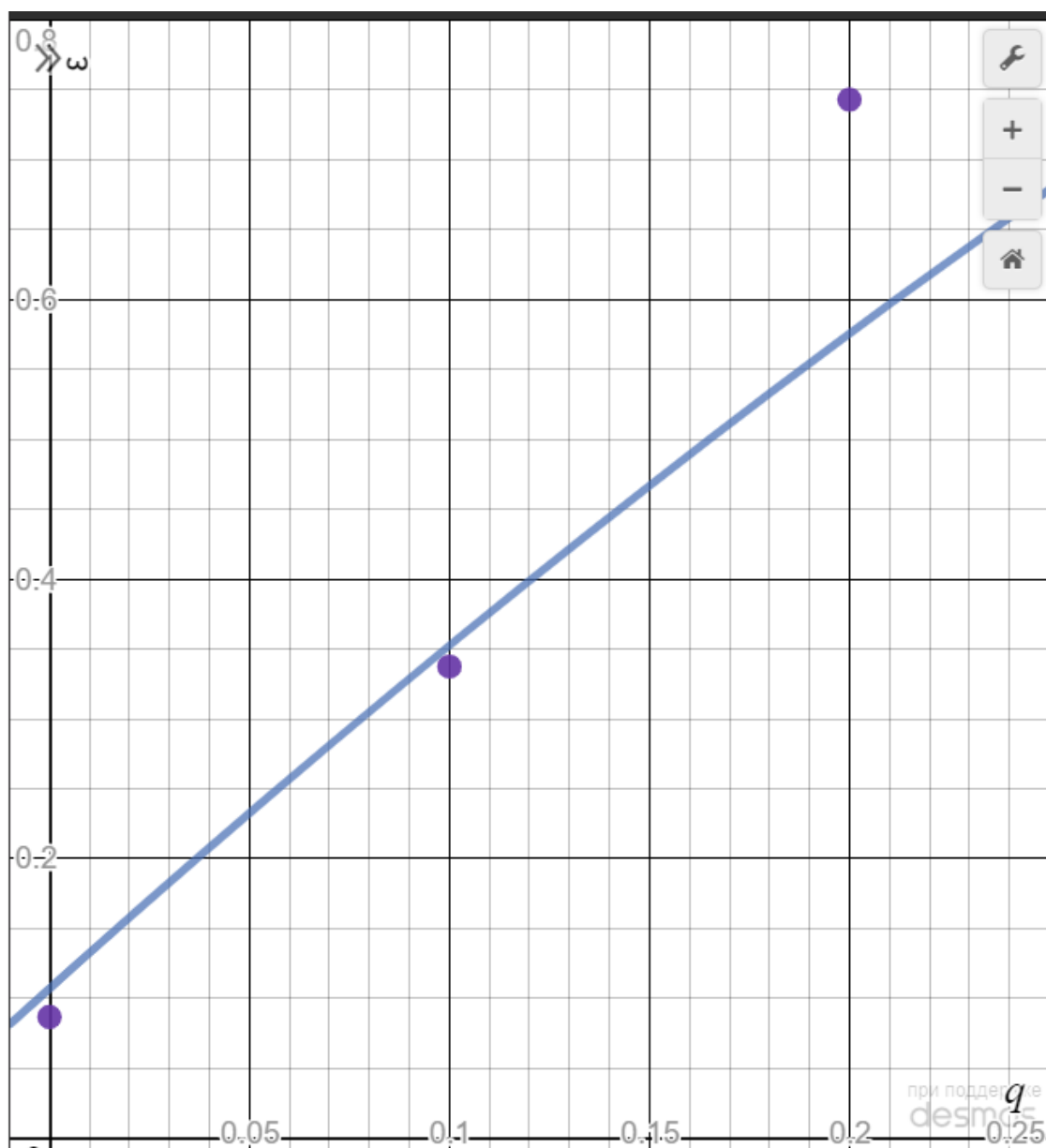
Малюнок 5.4. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Cu (дійсна частина).



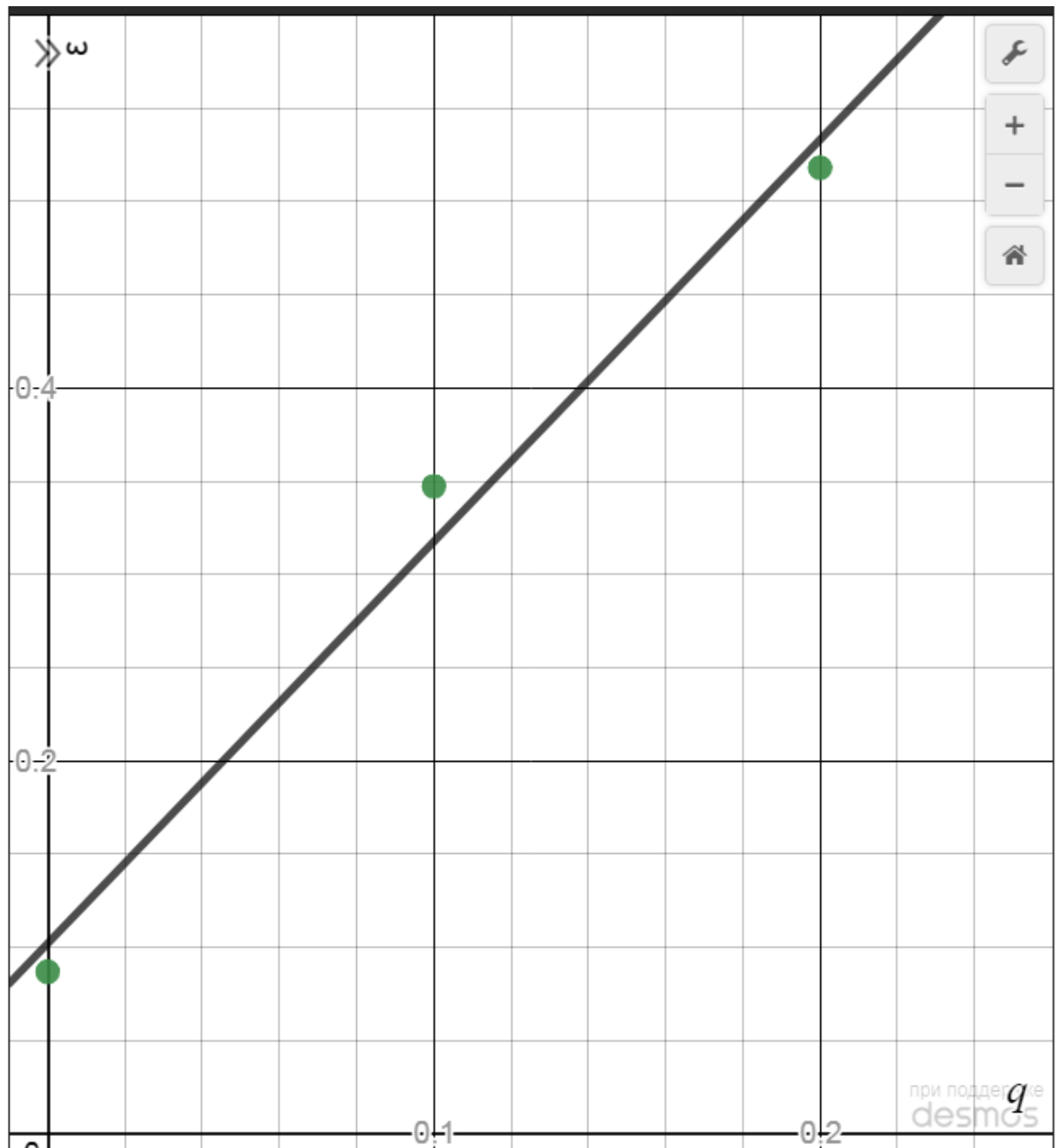
Малюнок 5.5. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Ni (дійсна частина).



Малюнок 5.6. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Al (уявна частина).



Малюнок 5.7. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Си (уявна частина).



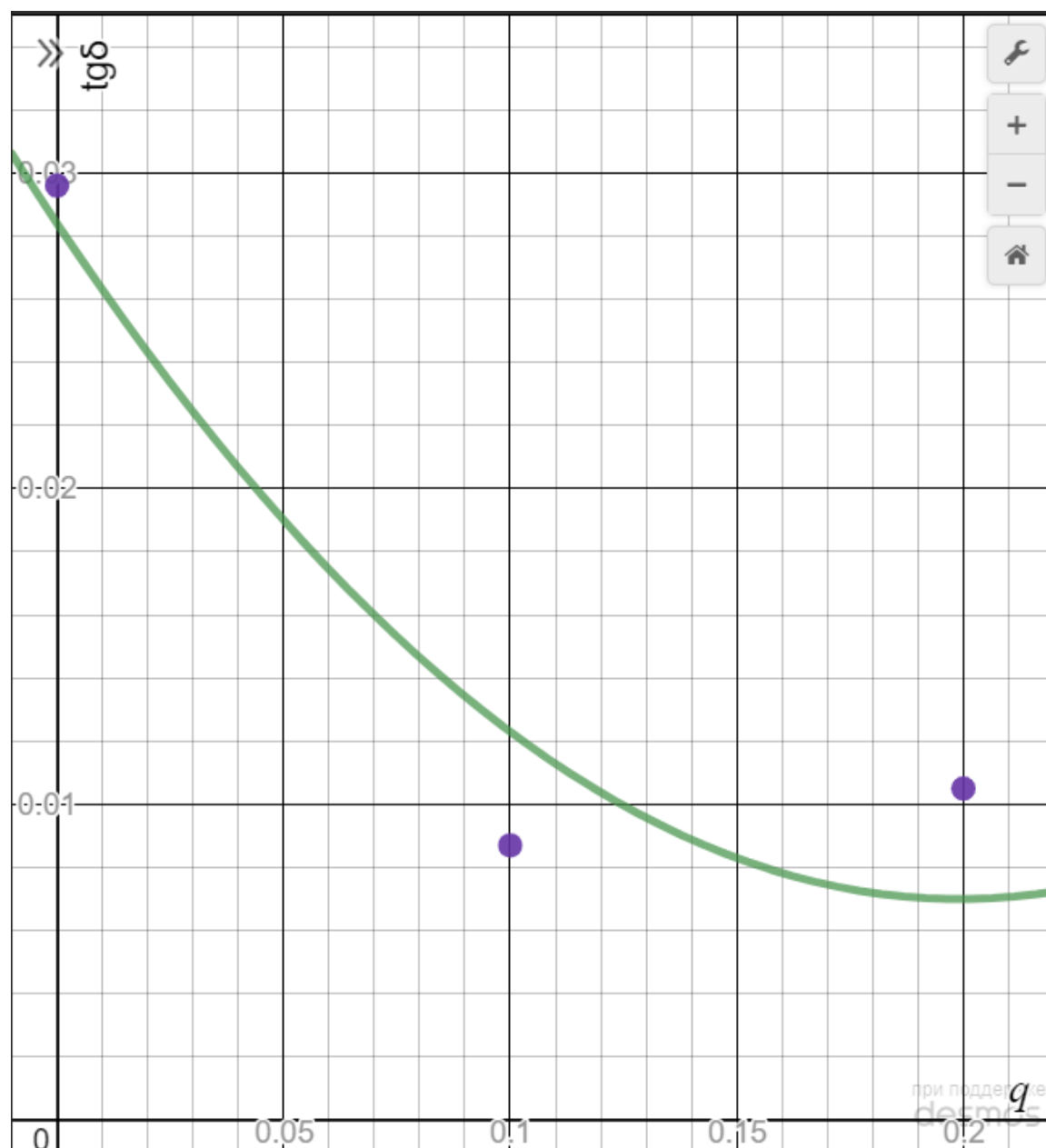
Малюнок 5.8. - Діелектрична проникність композиту з епоксидної смоли та Ni (уявна частина).

Тангенс кута діелектричних втрат зразків розраховувався за формулою

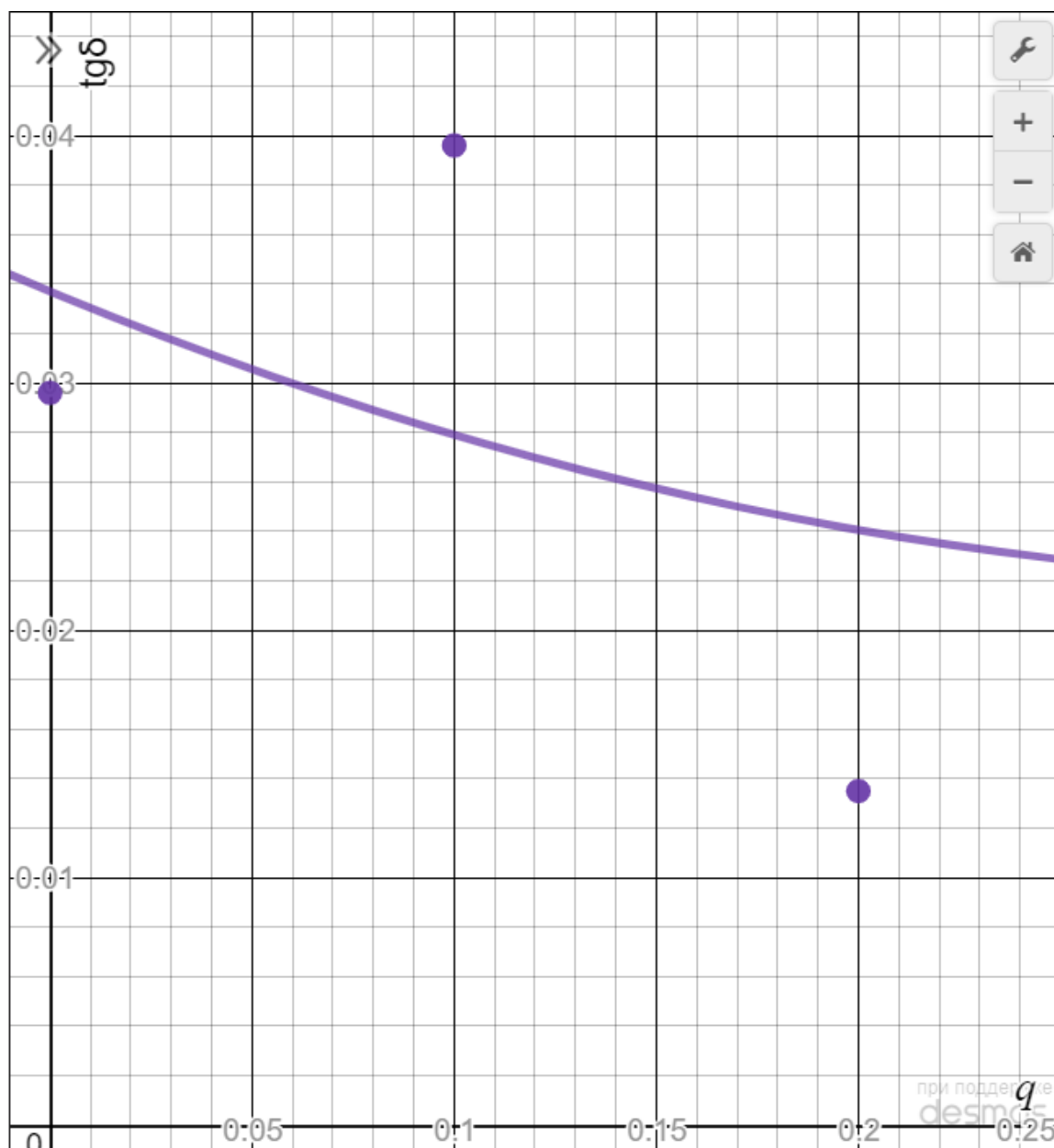
$$\operatorname{tg}(\delta_c) = \frac{\epsilon_c''}{\epsilon_c'}, \text{ де } \epsilon_c' \text{ та } \epsilon_c'' - \text{відповідно, дійсна та уявна части діелектричної}$$

проникності композиту: $\epsilon_c = \epsilon_c' - j\epsilon_c''$. Після цього була проведена апроксимація методом найменших квадратів. Результати розрахунків за експериментальними

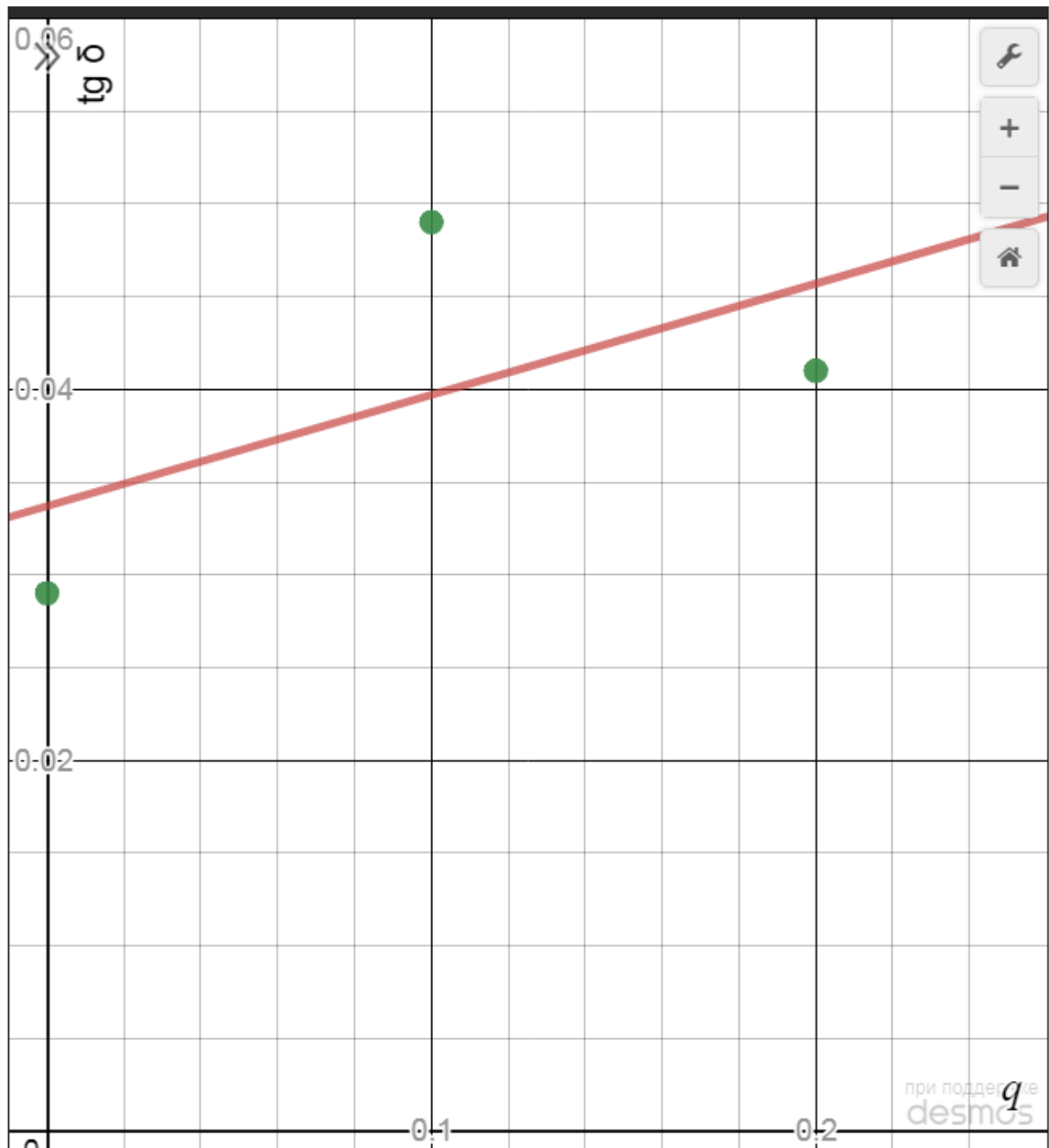
даними та результати апроксимації представлені на мал. 5.9-5.11.



Малюнок 5.9. - Тангенс кута діелектричних втрат композиту з епоксидної смоли та Al.



Малюнок 5.10. - Тангенс кута діелектричних втрат композиту з епоксидної смоли та Cu.



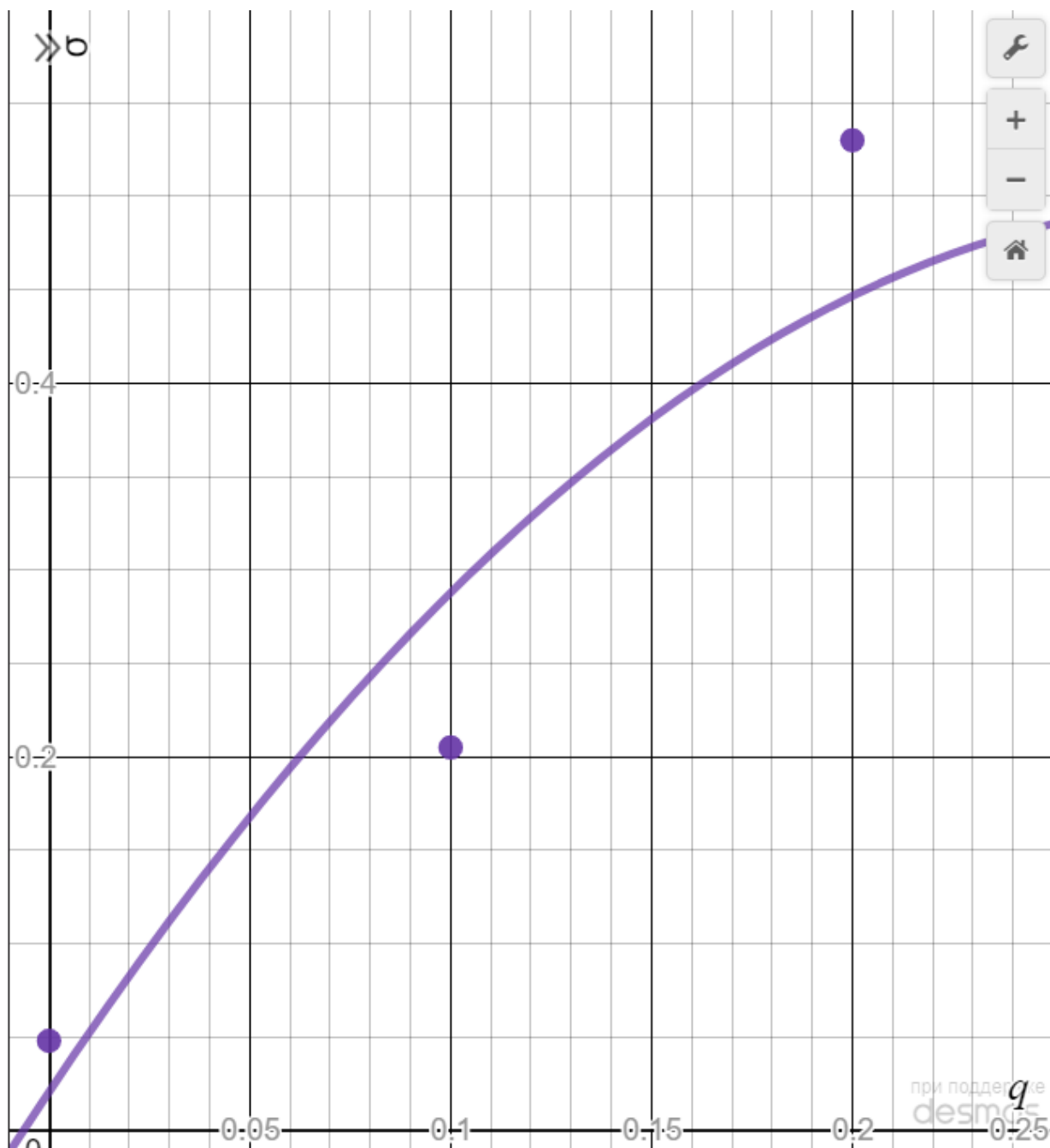
Малюнок 5.11. - Тангенс кута діелектричних втрат композиту з епоксидної смоли та Ni.

Провідність зразків розраховувалась за формулою:

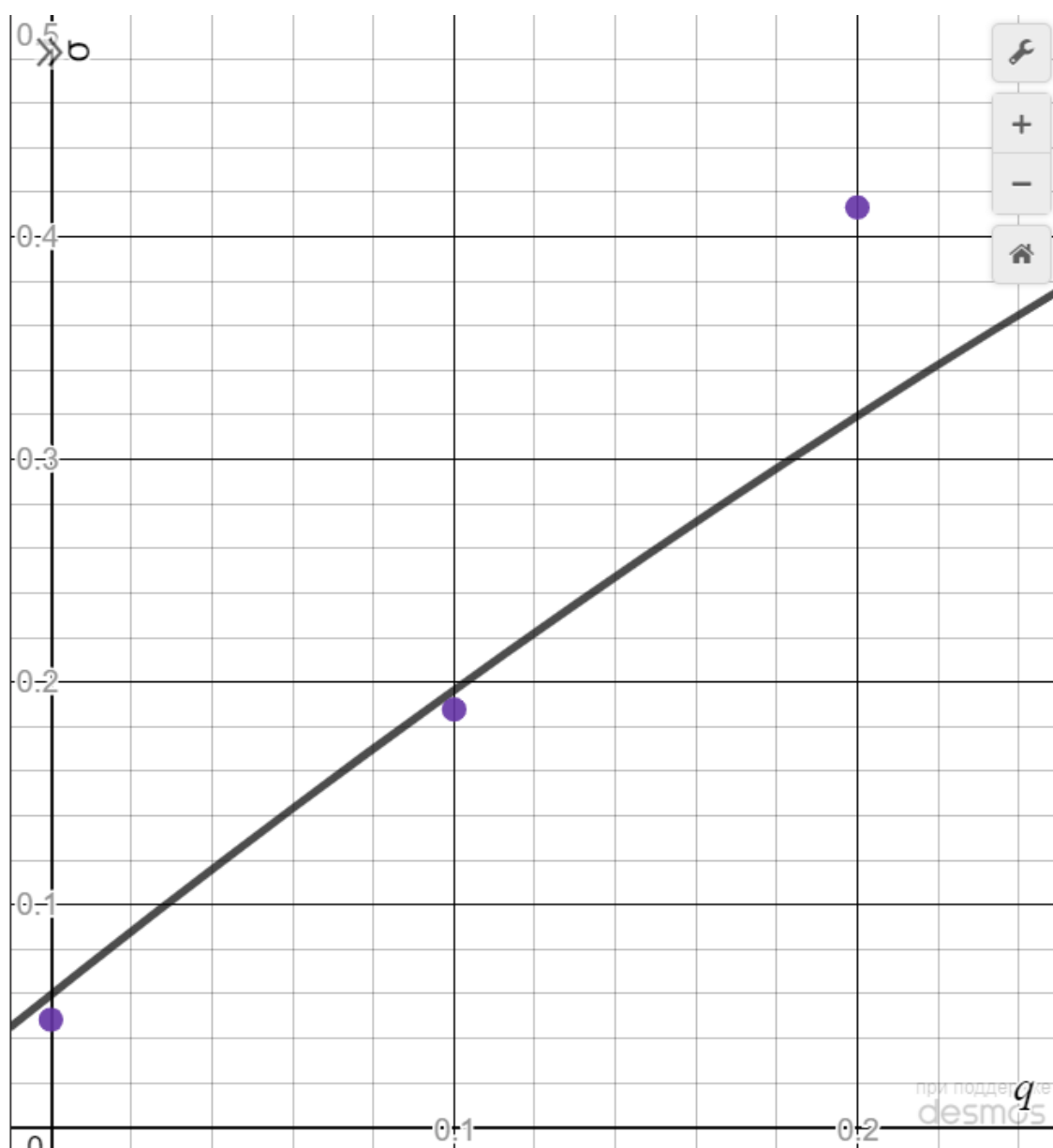
$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'',$$

де ω – циклічна частота, ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму, а ϵ'' – уявна складова відносної діелектричної проникності зразка. Після цього була проведена апроксимація методом найменших квадратів. Результати розрахунків за

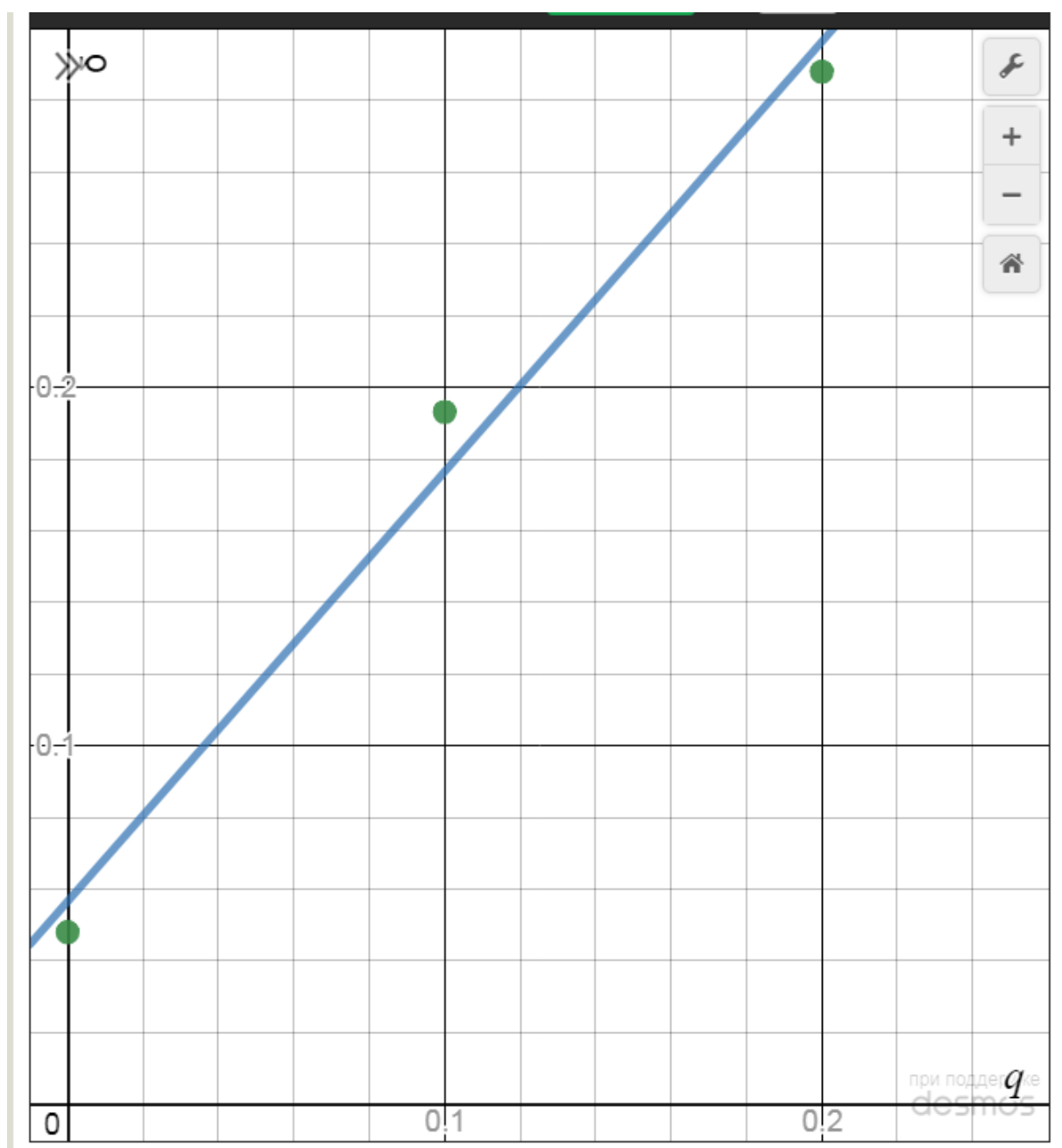
експериментальними даними та результати апроксимації представлені на мал. 5.12-5.14.



Малюнок 5.12. - Провідність композиту з епоксидної смоли та Al.



Малюнок 5.13. - Провідність композиту з епоксидної смоли та Cu.



Малюнок 5.14. - Провідність композиту з епоксидної смоли та Ni.

Висновки до розділу

Було помічено також, що зразки епоксидної смоли з нікелевим наповнювачем демонструють більшу провідність, ніж зразки з алюмінієм чи міддю при тих же значеннях об'ємної долі металу у композиті – для об'ємної долі 0,3 – майже вдвічі вища провідність, що може пояснюватись як перколяцією так і меншим ступенем окисленості поверхні частинок нікелевого порошку порівняно з алюмінієм та міддю.

РОЗДІЛ 6: РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ

6.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 6.1. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Покриття на основі метал-діелектрик композитів	1. В медицині для створення протезів.	Матеріал витримує високі механічні навантаження, має високу адаптацію до тканин людини.
	2. В оборонній промисловості для створення поверхонь літаків, танків, кораблів.	Висока стійкість до вібраційних навантажень, мала вага, висока захисна стійкість.
	3. В радіоелектроніці для в якості електроізоляційних матеріалів.	Висока міцність, доступність та ціна матеріалу, різноманітність властивостей.

Таблиця 6.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Проект	КМП-3	КМП-5	ВРМ-6			
1.	Діапазон робочих частот, ГГц	7 до 13	8 до 13	8 до 12	7,5 12,5			+
2.	Робоча температура, °C	-40 +120	-15 +60	-40 +120	-60 +180			+
3.	Розмір, мм	2,5±0,1	3,8 ±0,2	2,5±0,1	2,5± 0,1		+	
4.	Тангенс діелектричних втрат	0,01	0,03	0,04	0,04			+
5.	Провідність, Sm/m	0,053	0,046	0,04	0,03	+		

6.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 6.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.		Введення частки металу в матрицю	Наявна	Доступна
		Вимірювач P2-116	Наявна	Доступна

Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Компоненти необхідні для виробництва доступні, окрім вимірювача P2-116. Використання вимірювача потребує оренди/покупки.

6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 6.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, <i>од</i>	5
2.	Загальний обсяг продаж, <i>грн/ум.од</i>	~ 120000 \$
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	~ 15 %

Середня рентабельність близько 15%, ринок можна вважати прибутковим.

Таблиця 6.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Захист, охорона здоров'я	Оборонна промисловість, медицина	Поведінку клієнта формують низька ціна, висока надійність	Якість кінцевого продукту, низька ціна

Таблиця 6.6 – Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Проблема наявності висококваліфікованих спеціалістів	Потрібні люди з певним освітнім навиком	Набір персоналу в науково-дослідних установах
2.	Ресурсна проблема	Проблема виготовлення продукту	Пошук нових ринків покупки ресурсів

Таблиця 6.7 – Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Розробка нового товару з кращими властивостями, зниження цін	Удосконалення товару
2.	Попит	Інтерес оборонного комплексу	Розробка відповідно до вимог держави

Таблиця 6.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції:- олігополія	На ринку майже відсутні компаній, котрі займаються продуктом такого формату	Зниження ціни на товар, покращення властивостей товару, грамотна реклама
2. За рівнем конкурентної боротьби:- національний	Більшість конкурентних фірм закордонні	Налогодження експорту продукту за рахунок посередників

3. За галузевою ознакою: - внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо	Дослідження продуктів конкурентів, швидка реакція на покращення товарів конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів:- товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Зменшення кількості браку
5. За характером конкурентних переваг:- не цінова	Ціна на продукт достатня, необхідно підвищити якість, зменшити кількість браку	Продавати товар за достатньою ціною
6. За інтенсивністю: - не марочна	Не марочний характер боротьби	Відстуність брендових товарів у галузі

Таблиця 6.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Компанія УМС “Поліестр”	-	Кількість постачальників	Вимоги до якості (відтворюваність заявлених властивостей)	Замінники існують, проте технологічно не вигідні
Висновки:	Інтенсивність висока, бо товар є складним в виготовленні	-	Постачальники не диктують умови роботи на ринку	Продукт має бути якісним	Обмежень немає

Входження на ринок можливе завдяки властивостям продукту.

Таблиця 6.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ціна	Ціна нижче за ціну конкурентів
2.	Терміни та масовість виробництва	Вчасні поставки продукту та зниження ціни
3.	Достатні робочі характеристики	Властивості виробу не гірші за властивості конкурентних виробів

Таблиця 6.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з нашим проектом						
			-3	-2	-1		1	2	3
1.	Ціна	3				+			
2.	Терміни та масовість виробництва	5					+		
3.	Достатні робочі характеристики	0				+			

Таблиця 6.12 – SWOT – аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: гарні робочі характеристики, надійність	Слабкі сторони: ціна.
Можливості: зниження витрат на виробництво, покращення властивостей	Загрози: низька кількість якісних кадрів на ринку, поява конкурентів

Таблиця 6.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Розробка аналогічного композиту з даними властивостями та нижчою ціною	40 %	1 рік
2.	Розробка аналогічного копозиту с гіршими властивостями та нижчою ціною	80 %	0,5 року

Обрано альтернативу № 2.

6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 6.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Медицинські організації	Готові	Високий	Висока	Висока
2.	Оборонна промисловість	Готові	Високий	Висока	Висока
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1 та №2.					

Таблиця 6.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1.	Розробка аналогічного композиту з даними властивостями та нижчою ціною	Вибір дешевого аналогу з аналогічними характеристиками	Досягнення заданих характеристик виробу за допомогою використання більш дешевих підходів	Стратегія лідерства на витратах

2.	Розробка аналогічного копозиту с гіршими властивостями та нижчою ціною	Вибір дешевого аналогу	Зниження рівня властивостей для того щоб знизити ціну	Стратегія диференціації
----	--	------------------------	---	-------------------------

Обрано стратегію диференціації.

Таблиця 4.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Ні	Обидва варіанти	Ні	Заняття конкурентної ніші

Таблиця 6.17 – Визначення стратегії позиціонування

№	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкуренто спроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Якість	Лідерства на витратах	Висока якість	Оптимальне співвідношення ціна/якість, покращення існуючих характеристик.
2.	Точність	Лідерства на витратах	Висока точність	
3.	Ціна	Лідерства на витратах	Низька ціна	

6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 6.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Низька ціна	Найнижча ціна на ринку	Найнижча ціна на ринку
2.	Висока якість	Висока якість	Висока якість
3.	Низький втрати	Одні із найкращих властивостей	Низький тангенс кута діелектричних втрт

Таблиця 6.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Покриття на основі метало-діелектричних композитів		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Діапазон робочих частот		
	2. Коефіцієнт поглинання	М	Вр
		М	Тх
		М	Тл
	3. Робоча температура		
	Якість: відповідає вимогам стандартів		
Пакування: пристрій			
Марка: «КМР»			
III. Товар із підкріпленням	До продажу: договір, гарантія.		
	Після продажу: доставка, підтримка.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патентні права.			

Таблиця 6.20 – Визначення меж встановлення ціни

№	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	-	200 – 800\$	більше 5000\$	100 – 500\$

Таблиця 6.21 – Формування системи збуту

№	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1.	Найкращі характеристики за найнижчу ціну	Налагодження контакту з клієнтами, надання достовірної інформації про характеристики	Канал першого рівня	Виробник збуває продукцію через посередників

Таблиця 6.22 – Концепція маркетингових комунікацій

№	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1.	Вибір найкращого продукту	Прямі - канал комунікації,	Якість, низька кількість браку	Надання повної інформації про переваги виробу	Висока надійність та якість

Висновки до розділу

Проаналізувавши ринок ми переконалися, що виведення продукту на ринок є рентабельним та конкурентоспроможним. Основний клієнт продукту – оборонний комплекс, де є потреба в створенні поверхонь кораблів, танків та літаків. Додатковий клієнт продукту – медичні установи, де є необхідність в виготовленні якісних протезів. Головний показник конкурентоспроможності проекту – висока надійність, низька ціна, низький тангенс кута діелектричних втрат.

ВИСНОВКИ

1. Теоретично досліджено властивості метало-діелектричних композитних матеріалів.
2. Експериментально перевірено отриману модель.
3. При збільшенні концентрації наповнювача спостерігається майже лінійне збільшення провідності.
4. Тангенс кута діелектричних втрат серії зразків з алюмінієвим наповнювачем зменшується з збільшення концентрації наповнювача.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Копань Василь Степанович Композиційні матеріали – К.: Унів. вид-во "Пульсари", 2004. – 200 с.
2. Електронний ресурс , режим доступу: <http://www.dentalmechanic.ru/orthopedmaterial/composite/>.
3. Копань В. С., Майборода В. П. Зависимость механических и магнитных свойств многослойных материалов никель-серебро от толщины слоя и состава // Металлофизика.-К.: Наукова думка, 1973, с. 89-93.
4. Майборода В. П., Копань В. С. Свойства тонкослойного проката сталь-медь II Известия АН СССР. Металлы.- 1973.- с. 132-136.
5. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968, с.11-16.
6. Патент РФ № 2390863. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция. МПК H01C7/00. опубл. 27.05.2010.
7. Ишков А.В., Сагалаков А.М. Исследование и моделирование особенностей структуры композитов с нестехиометрическими проводящими соединениями титана. Письма в ЖТФ, 2006, том 32, вып.11, с.22.
8. Патент РФ № 2189998. Электропроводящая композиция. МПК C08L79/08. опубл. 27.09.2002.
9. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Кружляк Я. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов; под науч. ред. Е.М. Савицкого. М. : Металлургия, 1981. – 479 с.
10. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов, М.: Металлургия, 1980.
11. Алимин Б.Ф., Торгованов В.А.// Зарубежная радиоэлектроника.–1976.– №3.–с. 29-57.

12. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия.—1987.— 240 с.
13. Антонов А.З., Панина Л.В., Сарычев А.К. Высокочастотная магнитная проницаемость композитных материалов, содержащих карбонильное железо. // ЖТФ.— 1989.—т.59.—№6.— с. 88–94.
14. Meng W., Yuping D., Shunhua L., Xiaogang L., Zhijiang J. Absorption properties of carbonyl-iron/carbon black double-layer microwave absorbers. //J. Magn. Mater.— 2009.— v. 321.— P. 3442–3446.
15. Cheng Y.L., Dai J.M., Wu D.J., Sun Y.P. Electromagnetic and microwave absorption properties of carbonyl iron/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ composites. //J. Magn. Mater.— 2010.— v. 322.— P. 97–101.
16. Айзикович Б.Б., Алексеев А.Г., Ирумов В.З. // Зарубежная радиоэлектроника. 1994. № 6. с. 26.
17. Филиппов П.Г., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. и др. Электрические свойства полимерных композитов с электропроводящими дисперсными и волокнистыми наполнителями. Сер. Общеотраслевые вопросы. № 1. М.:Обзорная информация, 1984. 55 с.
18. Jeerson F., Lindsey I. // Intern. Symp. Digest Antennas and Propagation. Philadelphia, 1986. Vol. 1. P. 113.120.
19. Myazakiy, Tominaga S. // IEEE Intern. Symp. Electromagn. Compat. Arlington, 1983. P. 101.116.
20. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М.: Сов. радио, 1969. 240 с.
21. Гарин Б.М., Дьяконова О.А., Казанцев Ю.Н. Физические свойства резистивных нитей и структур на их основе в СВЧ диапазоне// ЖТФ.— 1999.—т.69.— №1.— с. 104–108.
22. Электрофизические свойства перколяционных систем /Под ред. А.Н. Лагарькова. М.: ИВТАН, 1990. 120 с.
23. Lederer P.G. An introduction to radar absorbent materials / Lederer P.G. — Malvern: Royal Signals and Radar Establishment, 1986.

24. Костин М.В. Теория искусственных магнетиков на основе кольцевых токов/ Костин М.В., Шевченко В.В. // Радиотехника и электроника. 1992. Т. 37, №11. 1922-2003.
25. Булгаков А.А. Дисперсионные свойства периодической полупроводниковой структуры в магнитном поле, направленном вдоль оси периодичности / Булгаков А.А., Кононенко В.К. // ЖТФ. 2005. Т. 73, №11. 15-21.
26. Особенности распространения электромагнитных волн в слоистых магнитных фотонных кристаллах / Беспятых Ю.И., Дикштейн И.Е., Мальцев В.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45, №11. 2056-2061.
27. Веселаго В.Г. О формулировке принципа Ферми для света, распространяющегося в веществах с отрицательным преломлением / Веселаго В.Г. // УФН. 2002. Т. 172, №10. С1215.
28. Звездин А.К. Магнитооптика тонких пленок / Звездин А.К., Котов В.А. – М.: Наука, 1988.
29. Казанцева Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона / Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. // Радиотехника и электроника. 2003. Т. 48, №2. с. 196-209.
30. Бучельников В.Д. Связанные магнитоупругие и электромагнитные волны в магнетиках вблизи точек ориентационных фазовых переходов / Бучельников В.Д., Бычков И.В., Шавров В.Г. // ФММ. 1988. Т. 66. 222-226.
31. Островский О.З. Оптимизация широкополосных неотражающих многослойных покрытий / Островский О.З., Сорока А.З., Шматько А.А. // Конференция и выставка "СВЧ-техника и спутниковый прием": Материалы конференции. – Севастополь, 1994. – С125-127.
32. Бучельников В.Д. Влияние магнитоупругой связи на отражение электромагнитной волны от ферродиеlectrica / Бучельников В.Д., Бычков И.В., Шавров В.Г. // ФТТ. 1992. Т. 34, №11. 3408-3411.

33. Бабушкин А.В. Отражение электромагнитных волн от поверхности кубического ферродиелектрика / Бабушкин А.В., Бучельников В.Д., Бычков И.В. // ФТТ. 2002. Т. 44, №12. 2183.
34. Воротницкий Ю.И. Оптимальное проектирование многослойных поглотителей электромагнитных волн / Воротницкий Ю.И. // Болг. физ., ж. 1987. Т. 14, №4. с. 378-385.
35. Пономаренко А.Т., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. // Междунар. науч.-техн. конф. "Полимерные композиты": сб. трудов. – Гомель, 1998. – 19.
36. Мухин А.А. Магнитная спектроскопия антиферромагнитных диэлектриков. Редкоземельные ортоферриты / Мухин А.А., Прохоров А.З. // Труды ИОФ АН СССР. 1990. Т. 25. 162-222.
37. Шнейдерман Я.А. Новые радиопоглощающие материалы / Шнейдерман Я.А. // Зарубежная радиоэлектроника. 1969. №6. 101-124.
38. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах / Бреховских Л.М. – М.: Наука, 1973.-343 с.
39. Пономаренко В.И., Куприянов И.К., Журавлев СИ. // РЭ. 1992. Т. 37, №2. 346.
40. Vegni L. Electromagnetic field radiated by an electric point-source in the omega medium with circular cylindrical symmetry / Vegni L., Toscano A. // Proc. of Bianisotropics, 97, Glasgow, Scotland. – Glasgow, 1997. – P. 129-131.
41. Алимин Б.Ф. Современные разработки поглотителей электромагнитных волн и радиопоглощающих материалов / Алимин Б.Ф. // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. №2. 75-82.
42. Semenenko V.N. Microwave effective permeability of conductive helices / Semenenko V.N., Raybov D.E. // Seminar on Electrodynamics of Chiral and Bi-anisotropic Media: Proc. of Bianisotropics, 93, Gomel, Belarus. – Gomel, 1993. -P.116-120.
43. Шевченко В.В. Дифракция на малой киральной частице / Шевченко В.В. // Радиотехника и электроника. 1995. Т. 40, №7. 1777-1789.

44. Bohren Craig F. Microwave-absorbing chiral composites: chirality essential or accidental / Bohren Craig F., Luebbers Raymond, Langdon H. Scott // *Appl. Opt. J.* 1992. V. 31, №30. P.6403-6407.
45. Композиционные структуры с высокой СВЧ-магнитной проницаемостью, приближающейся к диэлектрической / Казанцев Ю.Н., Костин М.А., Крафтмахер Г.А., Шевченко В.В. // *Письма в ЖТФ.* 1991. Т. 17, №22. 19-24.
46. Левин Л. Теория волноводов / Левин Л. – М.: Радио и связь, 1981.
47. Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 67, вып. 3(9). 1060.
48. Гехт Р.З., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // *ЖЭТФ.* 1976. Т. 70, №4. 1300.
49. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов / А.П. Виноградов; под ред. Б.З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
50. Ашкрофт Н.В., Мермин Н.Д. (1979), “Физика твердого тела”. Москва, Мир, том 1, Р. 399. (Rus).
51. Поплавко Ю. (2013), “Диэлектрическая спектроскопия твердого тела”. Lambert Academic Press, P. 253.
52. Maxwell Gamett J,C. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos, Trans. R, Soc, A*203, 385 – 420,1904.
53. Stroud D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous medium. *Phys. Rev.*, 812, 3368 -3373, 1975.
54. Abeles B., Gittleman J.I. Composite material films: optical properties and applications, *Appl. Op.*, 15, 2328 – 2332, 1976.
55. Landauer, The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.*, 23,779 – 784,1952.
56. Беляева Т.А., Бобров А.П., Бобров П.П., Мандрыгина В.Н. Исследование диэлектрических моделей для определения диэлектрической проницаемости связанной воды в грунтах // Тез. докл. Второй открытой Всероссийской конференции "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса" Москва, 2005 г. с.237.

57. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В., Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок// ЖТФ.– 2011.–т.81.–№1.– с. 106–110.

58. Бурдун Г.Д. Валитов Р.А. Радиоизмерения на миллиметровых волнах. Изд-во. Харьковского Университета 1958. – 122 с.

59. Татарчук Д.Д. Комбіновані структури НВЧ з діелектричним резонансом Е-типу. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. На правах рукопису. К., 2000 р., 170 с.